
Herstellung und Charakterisierung von SnS-Dünnschichtsolarzellen

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
vorgelegte und genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Anja Schneikart aus Rostock
Juli 2014 — Darmstadt — D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

FB 11 Material- und Geowissenschaften



Herstellung und Charakterisierung von SnS-Dünnschichtsolarzellen

Genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Anja Schneikart aus Rostock

1. Gutachten: Prof. Dr. W. Jaegermann

2. Gutachten: Prof. Dr. R. Krupke

Tag der Einreichung: 20. Dezember 2013

Tag der Prüfung: 25. Februar 2014

Darmstadt — D 17

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 11. Juni 2014

(Anja Schneikart)



Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
I. Grundlagen	3
2. Halbleiter und Halbleitergrenzflächen	5
2.1. Grundlegende Eigenschaften von Halbleitern	5
2.2. Halbleitergrenzflächen	8
2.2.1. Metall Halbleiter-Kontakt	9
2.2.2. Halbleiter-Heterokontakt	10
2.2.3. Fermi-Level-Pinning	11
2.2.4. Grenzflächen realer Bauelemente	13
3. Grundlagen der Photovoltaik	15
3.1. Aufbau und Funktionsweise einer Solarzelle	15
3.2. Charakteristische Kenndaten einer Solarzelle	16
3.3. Solarzellenklassifizierung	20
4. SnS als Absorbermaterial für Dünnschichtsolarzellen	23
4.1. Materialeigenschaften von SnS	23
4.2. Stand der Forschung	25
5. Herstellung und Charakterisierung dünner Schichten	29
5.1. Dünnschichtherstellung	29
5.1.1. Thermisches Verdampfen	29
5.1.2. Sputterdeposition	30
5.2. Charakterisierungsmethoden	31
5.2.1. Photoelektronenspektroskopie	31
5.2.2. Röntgendiffraktometrie	36
5.2.3. Rasterelektronenmikroskopie	37
II. Experimentelle Durchführung	39
6. Apparatives	41
6.1. Darmstädter integrierte Ultrahochvakuumssysteme	41
6.2. Vakuumkammern für die thermische Verdampfung	42
7. Schichtpräparation und -charakterisierung	45
7.1. Substrate und Substratreinigung	45

7.2. Parameter der Schichtherstellungen	46
7.2.1. SnS-Absorberschicht	46
7.2.2. Frontkontakt	47
7.2.3. Pufferschichten	48
7.2.4. Rückkontakte	49
7.3. Dünnschichtcharakterisierung	50
7.4. Solarzellencharakterisierung	53

III. Ergebnisteil 55

8. Optimierung der SnS-Schichten 57

8.1. Tiegelgeometrie	57
8.2. SnS-Ausgangsmaterialien	58
8.3. Variation der Substrattemperatur	61
8.4. Variation der Tiegeltemperatur	70
8.5. Variation des Abstands zwischen Substrat und Tiegel	71
8.6. Auswirkungen einer thermischen Behandlung auf die SnS-Schicht	72
8.7. Zusammenfassung	81

9. Frontkontakte für SnS-Solarzellen 83

9.1. TCO-Substrateigenschaften	83
9.1.1. Morphologie der TCO-Substrate	84
9.1.2. Auswirkung des Sauerstoffplasmas auf die TCO-Substrateigenschaften	86
9.2. SnS-Schichteigenschaften auf verschiedenen TCOs	88
9.3. SnS-Schichteigenschaften auf TCO CdS-Proben	91
9.4. Solarzellen	93
9.5. Die Bandanpassung ZnO:Al SnS	94
9.6. Die Bandanpassung SnS ITO	98
9.7. Zusammenfassung und Diskussion	101

10. Rückkontakte für SnS-Solarzellen 103

10.1. Gold-Rückkontakt	103
10.1.1. Die Bandanpassungen SnS Au und Au SnS	103
10.1.2. SnS-Schichteigenschaften auf Au	109
10.1.3. Solarzellen	112
10.1.4. Zusammenfassung	115
10.2. Molybdän-Rückkontakt	115
10.2.1. Die Bandanpassungen Mo_xO_y SnS, Mo SnS und SnS Mo	116
10.2.2. SnS-Schichteigenschaften auf Mo	124
10.2.3. Solarzellen	126
10.2.4. Zusammenfassung	127
10.3. Kupfersulfid Gold-Rückkontakt	127
10.3.1. Die Bandanpassung SnS Cu_xS	128
10.3.2. Solarzellen	130
10.3.3. Zusammenfassung	132

10.4. Vergleich der Rückkontaktmaterialien	133
11. Pufferschichten für SnS-Solarzellen	135
11.1. Cadmiumsulfid (CdS)	136
11.1.1. CdS-Schichteigenschaften	136
11.1.2. SnS-Schichteigenschaften auf CdS	138
11.1.3. Die Bandanpassungen CdS SnS und SnS CdS	141
11.1.4. Solarzellen	148
11.1.5. Zusammenfassung	152
11.2. Cadmiumoxysulfid (CdO_xS_y)	153
11.2.1. CdO_xS_y -Schichteigenschaften	154
11.2.2. SnS-Schichteigenschaften auf CdO_xS_y	157
11.2.3. Die Bandanpassung CdO_xS_y SnS	159
11.2.4. Solarzellen	162
11.2.5. Zusammenfassung	165
11.3. Zinndisulfid (SnS_2)	165
11.3.1. SnS_2 -Schichteigenschaften	166
11.3.2. SnS-Schichteigenschaften auf SnS_2	167
11.3.3. Die Bandanpassung SnS_2 SnS	169
11.3.4. Zusammenfassung	171
11.4. Indiumsulfid (In_2S_3)	172
11.4.1. In_2S_3 -Schichteigenschaften	172
11.4.2. SnS-Schichteigenschaften auf In_2S_3	177
11.4.3. Die Bandanpassungen In_2S_3 SnS und SnS In_2S_3	182
11.4.4. Solarzellen	188
11.4.5. Zusammenfassung	191
11.5. Vergleich der Pufferschichtmaterialien	192
 IV. Zusammenfassung und Ausblick	 195
12. Zusammenfassung und Ausblick	197
12.1. Thermisches Verdampfen von SnS	197
12.2. Bauelementstrukturen	198
12.3. Ausblick	200
 Literaturverzeichnis	 203
 Anhang	 I
A. Temperaturkalibrierung	I
B. Atomare Empfindlichkeitsfaktoren	I
C. Mathematische Anpassung von XPS-Spektren verschiedener Grenzflächenexperimente	II
D. Solarzellen	V
 Abbildungsverzeichnis	 VII
 Tabellenverzeichnis	 XV
 Inhaltsverzeichnis	 iii

Abkürzungsverzeichnis	XVII
Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge	XIX
Lebenslauf	XXI
Danksagung	XXIII

1 Einleitung

In den vergangenen Jahrzehnten wurde ein steter Anstieg der CO_2 -Konzentration in der Atmosphäre gemessen und damit einhergehend ein Anstieg der mittleren globalen Temperatur [1]. Für eine weitere Temperaturerhöhung prognostizieren Wissenschaftler enorme Auswirkungen. Neben einer Zunahme an extremen Wetterereignissen, wie Hitzewellen, starken Niederschlägen und tropischen Wirbelstürmen wird eine Abnahme der Biodiversität erwartet [2]. Aufgrund des ansteigenden Wasserspiegels [1] sind Küstenstädte und -dörfer zum Bau von Dämmen oder gar zur Umsiedlung gezwungen. Die Abwendung dieses Szenarios ist dem Living Planet Report 2012 zufolge nur möglich, wenn die Treibhausgasemissionen bis zum Jahr 2050 auf höchstens 80 % des Wertes von 1990 gesenkt werden [3]. Der Großteil des CO_2 -Ausstoßes entsteht durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe bei der Energieerzeugung. In Anbetracht des weiter zunehmenden globalen Energiebedarfs gilt es daher, auf Techniken der Energieerzeugung umzusteigen, die geringere Mengen CO_2 freisetzen - die regenerativen Energien.

In Deutschland hat der Ausbau der erneuerbaren Energien 1990 mit einem Gesamtanteil am Stromverbrauch von 3,4 % begonnen [4]. 94 % davon wurden durch Wasserkraft erzeugt. Im Jahr 2012 konnte der Gesamtanteil der erneuerbaren Energien am Stromverbrauch bereits auf beachtliche 23,5 % gesteigert werden, wobei nun Windkraft und die Photovoltaik die Hauptakteure der erneuerbaren Energien sind [4]. Insbesondere die Photovoltaik birgt enormes Potential für die Bereitstellung elektrischer Energie - nicht nur in Deutschland sondern weltweit. Etwa das 3000-fache des jährlichen Weltenergiebedarfs liefert die Sonne im Jahr an Energie. Die effiziente Umwandlung dieser Strahlungsenergie in elektrische Energie durch Solarzellen gilt es zu optimieren. Dabei gibt es verschiedene Konzepte hinsichtlich der Materialien und Bauelementstrukturen. Neben anorganischen und organischen Solarzellen, Single-Junction- oder Stapelzellen ist eine Unterscheidung in Dickschicht- und Dünnschichtsolarzellen möglich. Den höchsten Marktanteil besitzen die klassischen mono- und mikrokristallinen Siliziumsolarzellen. 2011 lag dieser bei 87,9 % [5]. Aufgrund des hohen Materialverbrauchs und der aufwendigen Reinigung des Siliziums wird weiter an der Verbesserung von Dünnschichtsolarzellen geforscht, deren Marktanteil 2011 zusammengekommen bei 11,3 % lag. Neben CdTe-Solarzellen und amorphem/mikrokristallinem Silizium sind seit einigen Jahren auch Cu(InGa)Se_2 -Solarzellen im Dünnschichtsolarzellensektor vertreten. Die geringen Indium- und auch Tellurreserven sowie die geringen Modulwirkungsgrade der Dünnschicht-Siliziumsolarzellen erfordern jedoch neue Absorbermaterialien und neue Bauelementkonzepte, um Dünnschichtsolarzellen als Primärenergieträger einsetzen zu können.

Absorbermaterialien für Solarzellen müssen eine Vielzahl an Anforderungen erfüllen. Hierzu zählen zum Beispiel ein hoher Absorptionskoeffizient, eine Bandlücke im Bereich von 1,0 eV bis 1,5 eV und eine große Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger. Ein vielversprechender Halbleiter für preisgünstige Dünnschichtsolarzellen, der diese Kriterien erfüllt, ist Zinnsulfid (SnS). Es besteht aus häufig vorkommenden Elementen und besitzt aufgrund seiner Bandlücke eine theoretische Umwandlungseffizienz von etwa 30 % [6], die vergleichbar mit Si- und CdTe-Solarzellen ist. Dennoch wurden bisher nur maximale Wirkungsgrade von 2,1 % erreicht [7]. Daher sind dringend weitere Untersuchungen

notwendig, um die bisherigen Limitierungen und Probleme zu erkennen und Ansätze für deren Lösung zu finden.

Von grundlegender Notwendigkeit ist die Herstellung dichter SnS-Schichten mit einer hohen Qualität des Absorbermaterials. Die Depositionstechnik sollte dabei sicher stellen, dass keine Fremdphasen wie SnS_2 oder Sn_2S_3 neben dem gewünschten SnS entstehen. Die thermische Verdampfung der Verbindung SnS bietet hierbei den entscheidenden Vorteil, dass SnS ohne Zersetzung oder Dissoziation in die Gasphase übergeht. Sollten die genannten Fremdphasen im Ausgangsmaterial vorhanden sein, so verdampfen sie in der Weise, dass das SnS-Material aufgereinigt wird [8]. Aufgrund dieses Verdampfungsverhaltens wurde das thermische Verdampfen in dieser Arbeit als Depositionsmethode ausgewählt. Dabei gilt es, den bisher geringen Wirkungsgrad von Solarzellen mit thermisch verdampften SnS von 0,3 % [9] zu verbessern. Die hierfür nötige Depositionskammer wurde eigenständig aufgebaut und eine Optimierung der Depositionsparameter vorgenommen.

Für eine hocheffiziente Solarzelle ist jedoch nicht nur die Absorberschicht selbst entscheidend, sondern auch die verwendeten Kontaktmaterialien. Die elektronischen Bänder der verschiedenen Materialien müssen so aneinander angepasst sein, dass ein möglichst verlustfreier Abtransport der im SnS durch die Sonneneinstrahlung generierten Ladungsträger erfolgen kann. Bisher wurden die Bauelementstrukturen der CdTe und CuInGaSe_2 -Solarzellen übernommen, ohne sicher sagen zu können, ob die Bandanpassungen zu SnS geeignet sind. Für den Kontakt zwischen der CdS-Pufferschicht und SnS wurde die Untersuchung der Bandanpassung von Haleem et al. bereits vorgenommen und zeigt einen hohen Leitungsbandoffset, der zu einer Verringerung der Leerlaufspannung führt [10]. Für weitere Kontakte, wie beispielsweise zwischen SnS und einem Molybdän- oder Goldrückkontakt, wurde die Bandanpassung jedoch noch nicht ermittelt. Ziel dieser Arbeit ist es daher, durch Grenzflächenexperimente Bandanpassungen zwischen dem SnS-Absorbermaterial und verschiedenen Frontkontakten, Pufferschichten und Rückkontakten zu bestimmen. Die Korrelation dieser Bandanpassungen mit den morphologischen und strukturellen Schichteigenschaften des SnS und den Solarzellenkennwerten sollte Schlussfolgerungen für die Umsetzung hocheffizienter SnS-Solarzellen ermöglichen.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich hierzu in drei Teilbereiche. Zunächst werden wichtige Grundlagen von Halbleitern, Halbleitergrenzflächen und Solarzellen präsentiert. Zudem werden die Materialeigenschaften von Zinnsulfid und der Stand der Forschung von SnS-Solarzellen vorgestellt. Der erste Teil umfasst auch die Grundlagen der verwendeten Depositions- und Charakterisierungsmethoden dünner Schichten. Im experimentellen Teil werden die verwendeten Vakuumsysteme für die Deposition vorgestellt und die Details der Schichtpräparation und -analyse sowie der Solarzellencharakterisierung beschrieben. Der Teil Ergebnisse und Diskussion umfasst schließlich die experimentellen Ergebnisse, die in dieser Arbeit gewonnen wurden, sowie ihre Einordnung in den wissenschaftlichen Kontext. Dabei steht zunächst die Optimierung der SnS-Absorberschicht im Vordergrund. In den nachfolgenden Kapiteln werden verschiedene Frontkontakte, Rückkontakte und Pufferschichten untersucht. Hierbei stehen neben der Ermittlung der Bandanpassungen, die Eigenschaften der SnS-Schicht und die Solarzellenkennwerte im Fokus. Durch die Verknüpfung dieser Ergebnisse werden abschließend Schlussfolgerungen für den Bau von hocheffizienten SnS-Solarzellen abgeleitet.

Teil I.

Grundlagen



2 Halbleiter und Halbleitergrenzflächen

Solarzellen sind optoelektronische Bauelemente, die die im Licht enthaltene Strahlungsenergie in elektrische Energie umwandeln. Dazu muss die Strahlung im Bauelement absorbiert werden, zur Anregung beweglicher positiver und negativer Ladungsträger führen und die Ladungsträger müssen getrennt werden. Diese drei Bedingungen können mit verschiedenen Konzepten und Materialien, wie z.B. organischen Verbindungen oder elektrochemischen Farbstoff-Solarzellen, erfüllt werden. Die am besten erforschten und am weitesten verbreiteten Solarzellen werden mit anorganischen Halbleitern gefertigt. Daher werden im Abschnitt 2.1 dieses Kapitels die grundlegenden Eigenschaften eines Halbleiters beschrieben. Da neben dem Halbleiter selbst auch die Grenzflächen zu anderen Materialien in der Solarzelle von Bedeutung sind, befasst sich Abschnitt 2.2 mit Halbleiter-Hetero- und Metall|Halbleiter-Kontakten.

2.1 Grundlegende Eigenschaften von Halbleitern

Die Einteilung von Festkörpern in die Materialklassen der Metalle, Halbleiter und Isolatoren erfolgt anhand ihrer elektrischen Eigenschaften, die eine Folge der elektronischen Bandstruktur der Festkörper sind [11]. Die Entstehung der Bandstruktur nach dem Bändermodell ist auf die hohe Anzahl von ca. 10^{23} Atomen pro cm^3 im Festkörper [12] zurückzuführen. Sie bewirkt eine Überlappung der Atomorbitale im Festkörper, wodurch es nach dem LCAO-Modell¹ zur Ausbildung von elektronischen Bandzuständen kommt [13]. Aufgrund der hohen Zahl der beteiligten Atome liegen diese energetisch sehr dicht beieinander und können daher als Energieband angesehen werden. Die Aufspaltung in anti-bindende und bindende Zustände führt zu einer Energielücke E_G zwischen den Bändern, in der im Idealfall keine Zustände existieren. Ob der Festkörper nun zu der Gruppe der Halbleiter, Metalle oder Isolatoren gehört, wird durch die Besetzung der Bänder mit Elektronen bestimmt, die der Fermi-Dirac-Statistik folgt. Die Fermi-Verteilung $f(E)$ in Gleichung (2.1) gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Zustand mit der Energie E besetzt ist, dabei ist μ das chemische Potential, welches am absoluten Nullpunkt mit der Fermienergie E_F identisch ist, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur [13]. Bei $T = 0\text{ K}$ sind alle Zustände bis zur Fermi-Energie mit Elektronen besetzt und alle darüberliegenden Zustände unbesetzt.

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right) + 1} \quad (2.1)$$

Führt die Besetzung nach der Fermi-Dirac-Statistik zu einem teilweise besetzten Band oder einem Überlappen der Energiebänder, wie in Abbildung 2.1 dargestellt, gehört der Festkörper zu den Metallen. Im Gegensatz dazu zeichnen sich Halbleiter durch eine Energielücke aus, die das vollständig besetzte Valenzband vom vollständig unbesetzten Leitungsband trennt. Materialien mit sehr großen Bandlücken werden als Isolatoren bezeichnet.

Da es im Halbleiter bei $T = 0\text{ K}$ nur vollständig besetzte oder leere Energiebänder gibt, sind zunächst keine freien Ladungsträger vorhanden, die eine elektrische Leitfähigkeit des Materials ermöglichen.

¹ vom engl.: *linear combination of atomic orbitals* 'lineare Kombination von Atomorbitalen'

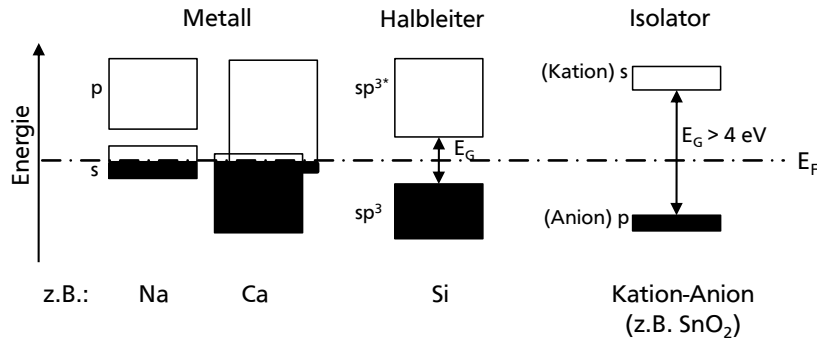


Abbildung 2.1.: Energiebänder in Metallen, Halbleitern und Isolatoren bei $T = 0 \text{ K}$. Metalle besitzen unvollständig besetzte Bänder, während in Halbleitern und Isolatoren die besetzten Bereiche (schwarz) und die unbesetzten Bereiche (weiß) durch eine Energielücke E_G getrennt sind.

Um freie Ladungsträger im Halbleiter zu erzeugen, müssen die Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband angeregt werden. Die hierzu notwendige Energie muss größer gleich der Energielücke sein und wird als Anregungsenergie bezeichnet. Die Anregung der Elektronen kann durch Absorption von Photonen oder mit thermischer Energie erfolgen.

Bei der thermischen Anregung steigt die Zahl freier Ladungsträger und damit die Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur. Die Elektronendichte im Leitungsband n und die Löcherdichte im Valenzband p können aus der Fermiverteilung $f(E)$ und der Zustandsdichte $D(E)$ nach Gleichung (2.2) und (2.3) berechnet werden [12, 13]. Die Integrationsgrenzen E_{LB} und E_{VB} bezeichnen die Energie des Leitungsbandminimums beziehungsweise die Energie des Valenzbandmaximums und die Zustandsdichte $D(E)$ gibt die Zahl der elektrischen Zustände in einem Energieintervall an.

$$n = \int_{E_{LB}}^{\infty} D(E) f(E) dE \quad (2.2)$$

$$p = \int_{-\infty}^{E_{VB}} D(E) f(E) dE \quad (2.3)$$

Die Anregung von Elektronen ins Leitungsband kann durch die zuvor besprochene thermische Energie als auch durch den photoelektrischen Effekt erfolgen. Für Halbleiter mit direkter Bandlücke ist die Photonenabsorption ein Zwei-Teilchen-Prozess, bei dem das Photon seine gesamte Energie an das Elektron überträgt. In diesen Halbleitern liegt die Oberkante des Valenzbandes und die Unterkante des Leitungsbandes bei gleichen Wellenvektor-Werten. Bei indirekten Halbleitern liegt das Leitungsbandminimum dagegen nicht direkt oberhalb vom Valenzbandmaximum. Zur Anregung eines Elektrons ist nach Energie- und Impulserhaltung daher neben dem Photon die Absorption oder Emission eines Phonons erforderlich. Der Unterschied im Bandverlauf direkter und indirekter Halbleiter ist in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt. Da Drei-Teilchen-Prozesse unwahrscheinlicher sind als Zwei-Teilchen-Prozesse, besitzen indirekte Halbleiter niedrigere Absorptionskoeffizienten als direkte Halbleiter, dafür aber intrinsisch höhere Ladungsträgerlebensdauern und damit -diffusionslängen.

Sowohl bei direkten als auch bei indirekten Halbleitern werden durch die Photonenabsorption im Vergleich zum thermodynamischen Gleichgewicht zusätzliche frei bewegliche Ladungsträger erzeugt. Zur Beschreibung der Ladungsträgerkonzentration kann nun nicht mehr das Fermi-niveau des thermischen Gleichgewichts verwendet werden, sondern es müssen zwei sogenannte Quasi-Fermi-niveaus – eins für die Löcherkonzentration und eins für die Elektronenkonzentration – eingeführt werden. Der

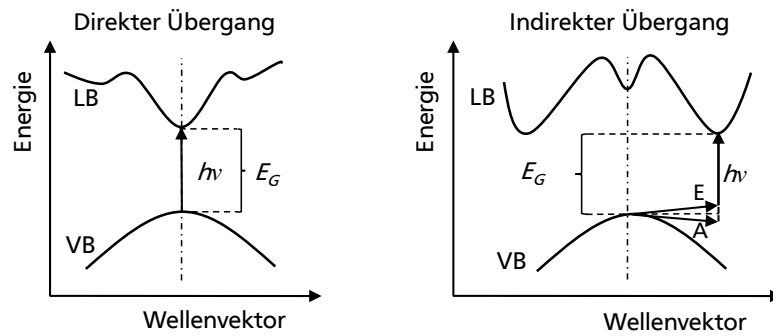


Abbildung 2.2.: Bandschemata von direkten und indirekten Halbleitern mit Veranschaulichung der Photonenabsorption. Neben der Bandlücke E_G ist die Anregungsenergie $h\nu$ eines Photons sowie die Phononenemission (E) und -absorption (A) beim indirekten Übergang eingezeichnet.

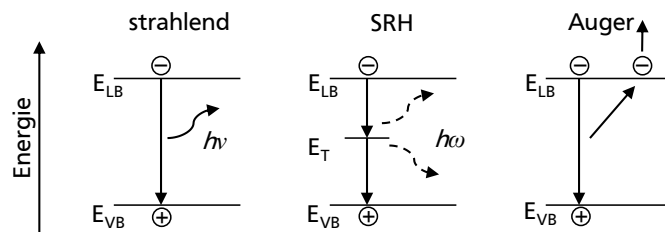


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung der strahlenden Rekombination, der Shockley-Read-Hall-Rekombination (SRH) und der Auger-Rekombination.

Halbleiter versucht die überschüssigen Ladungsträger jedoch umgehend abzubauen, um ins thermische Gleichgewicht zurückzukehren. Dieser als Rekombination bezeichnete Prozess kann auf unterschiedliche Arten erfolgen (siehe Abbildung 2.3) [11, 12, 14]. Bei der strahlenden Rekombination fällt das Elektron aus dem Leitungsband unter Aussendung eines Photons in das Valenzband zurück. Im Fall der Shockley-Read-Hall-Rekombination relaxieren die Elektronen über Defektzustände der Energie E_T in der Bandlücke unter Freiwerden thermischer Energie in Form von Gitterschwingungen. Ein weiterer nicht-strahlender Rekombinationsprozess ist die Auger-Rekombination, bei der das Leitungsband-Elektron ebenfalls ins Valenzband zurückfällt, seine überschüssige Energie aber an ein anderes Elektron abgibt, welches dann einen höheren Energiezustand besetzt. Anschließend relaxiert dieses Elektron wieder zum Leitungsbandminimum durch Abgabe der überschüssigen Energie an Gitterschwingungen (Thermalisierung). Welcher Rekombinationsmechanismus in einem Halbleiter dominant ist, hängt von der Größe und Art der Bandlücke, der Dotierung sowie der energetischen Lage und Anzahl von Defekten ab. Die strahlende Rekombination ist beispielsweise bei direkten Halbleitern wichtig, während die Auger-Rekombination bei hohen Dotierungen und kleinen Bandlücken relevant wird. Die Shockley-Read-Hall-Rekombination wird umso effektiver je näher die Störstellen in der Bandlückenmitte liegen.

Eine weitere Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit eines Halbleiter kann durch eine Dotierung des Halbleiters realisiert werden [12]. Das gezielte Einbringen von Fremdatomen erzeugt zusätzliche Zustände in der Bandlücke. Donatoren erzeugen dabei besetzte Zustände knapp unterhalb des Leitungsbandes und Akzeptoren unbesetzte Zustände knapp oberhalb des Valenzbandes und verringern so die benötigte Anregungsenergie. Die Fermienergie, die beim intrinsischen Halbleiter in Nähe der Bandmitte liegt, verschiebt sich hierdurch zwischen das Dotierniveau und die benachbarte Bandkante. Je nach Material kann diese Verschiebung des Fermi-niveaus jedoch zur Bildung kristallografischer De-

fekte führen. Da die Bildungsenthalpie geladener Defekte durch die Lage des Fermi-niveaus bestimmt ist, können im Fall einer zunehmenden n-Dotierung spontan Akzeptorzustände gebildet werden. Die Elektronen der Donatoren werden dann nicht ins Leitungsband angehoben, sondern an die Akzeptorzustände übertragen, wodurch die n-Dotierung kompensiert wird. Dieser Mechanismus wird daher als Selbstkompensation bezeichnet und begrenzt die mögliche Dotierung von Halbleitern und Isolatoren.

2.2 Halbleitergrenzflächen

Halbleitergrenzflächen haben in der Halbleiterelektronik einen wichtigen Einfluss auf den Stromtransport. Im Folgenden sollen die Metall|Halbleiter und Hetero-Halbleitergrenzflächen genauer betrachtet werden, da sie für die Solarzellen von maßgeblicher Bedeutung sind. Hierzu sollen zunächst die Oberflächenpotentiale definiert, die Randschichten eines Halbleiters betrachtet und die Entstehung von Dipolen erklärt werden.

Oberflächenpotentiale dienen der Beschreibung der elektronischen Oberflächeneigenschaften eines Materials. Für ein Metall ist hierfür ein einziges Potential, nämlich die Austrittsarbeit φ , ausreichend. Sie gibt den kleinsten Energiebetrag an, der aufgewendet werden muss, um ein Elektron aus dem Festkörper herauszulösen und ist definiert als Differenz zwischen dem Vakuumniveau E_{vak} und der Fermienergie E_F an der Oberfläche des Festkörpers, wie in Abbildung 2.4 skizziert. Für Halbleiter werden, da die Fermienergie in der Bandmitte liegt, in der keine elektrischen Zustände existieren, zwei weitere Oberflächenpotentiale verwendet (siehe Abbildung 2.4). Einerseits die Ionisierungsenergie I_p , die den Abstand zwischen Vakuumniveau und dem Valenzbandmaximum E_{VB} beschreibt und andererseits die Elektronenaffinität χ , die den Abstand zwischen Vakuumniveau und Leitungsbandmaximum E_{LB} angibt.

Da in Halbleitern zumeist eine geringere Ladungsträgerkonzentration vorliegt, kann an der Oberfläche oder bei der Kontaktbildung mit einem anderen Material eine ortsabhängige Ladungsträgerkonzentration in der Randschicht entstehen. Hierbei wird je nach der erreichten Ladungsverteilung in drei Randschichten unterschieden: die Verarmungsrandschicht, die Anreicherungsrandschicht und die Inversionsrandschicht. Da die Ladungsträgerkonzentration, wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, durch den Abstand der Fermienergie zu den Bandkanten definiert ist, ändert sich dieser Abstand bei einer ortsabhängigen Ladungsträgerkonzentration. Dies ist in den Banddiagrammen in Abbildung 2.5 für die drei Randschichten gezeigt, wobei das Fermi-niveau als konstant gezeichnet ist, so dass sich eine Verschiebung der Bänder, die sogenannte Bandverbiegung ergibt. Im Bereich der Bandverbiegung existiert ein positiver oder negativer Ladungshintergrund durch ionisierte Störstellen, daher wird dieser Bereich

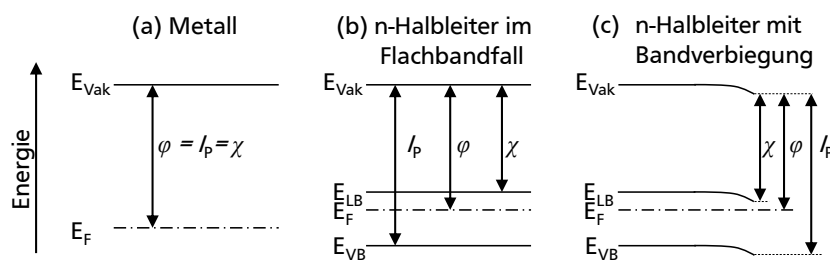


Abbildung 2.4.: Oberflächenpotentiale für (a) ein Metall, (b) einen Halbleiter im Flachbandfall und (c) einen Halbleiter mit Bandverbiegung mit der Austrittsarbeit φ , der Ionisierungsenergie I_p und der Elektronenaffinität χ .

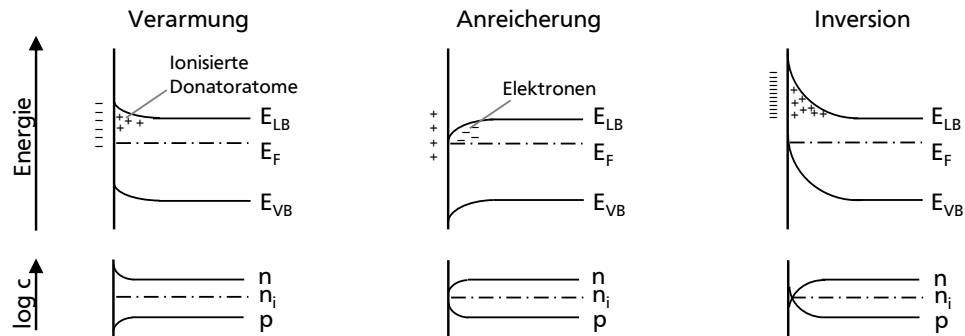


Abbildung 2.5.: Banddiagramme sowie Verlauf der Ladungsträgerkonzentration c für verschiedene Randschichten.

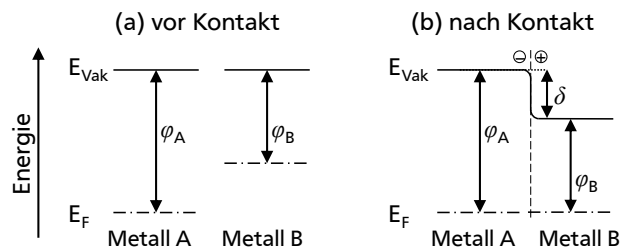


Abbildung 2.6.: Ausbildung eines Grenzflächendipols bei Kontaktierung zweier Metalle mit unterschiedlicher Austrittsarbeit. Dargestellt sind die Banddiagramme der Metalle (a) vor Kontaktierung und (b) nach Kontaktierung.

auch als Raumladungszone bezeichnet. Die Breite und Höhe der Raumladungszone wird dabei durch die Dotierkonzentration des Halbleiters bestimmt.

An der Grenzfläche von Metallen, Halbleitern und Isolatoren kann es auch zur Ausbildung eines elektrischen Dipolpotentials kommen. Dieser bezeichnet die räumliche Trennung von Ladungen mit unterschiedlichem Vorzeichen und soll im Folgenden am einfachen Beispiel eines Metall|Metall-Kontakts erläutert werden. Metall A soll dabei eine höhere Austrittsarbeit besitzen als Metall B, wie in Abbildung 2.6 skizziert. Nach Kontakt der beiden Metalle kommt es zur Angleichung ihrer Fermi-niveaus. Dies geschieht, indem die Elektronen vom Metall B mit der kleineren Austrittsarbeit ins Metall A mit der höheren Austrittsarbeit fließen. Dort sind die Elektronen nahe der Grenzfläche lokalisiert, so dass im Metall A eine negative Ladung, im Metall B eine positive Ladung und somit ein Doppelschichtpotential an der Grenzfläche vorliegt. Die Ausdehnung des Dipols beträgt nur rund 2 \AA , so dass ein steiler Potentialverlauf im Vakuumniveau an der Grenzfläche entsteht.

2.2.1 Metall|Halbleiter-Kontakt

Metall|Halbleiter-Kontakte sind von großer technologischer Bedeutung und können sowohl als ohmscher Kontakt für die verlustfreie Stromführung oder als gleichrichtender Schottky-Kontakt eingesetzt werden. Welche dieser beiden Anwendungen möglich ist, hängt entscheidend von der Bandanpassung ab. Eine Vorhersage dieser Bandanpassung ist mit der von Walter Schottky 1939 eingeführten Elektronenaffinitätsregel, welche auch als Schottky-Modell bezeichnet wird, möglich [15]. Dabei wird die Bandanpassung durch eine Angleichung der Vakuumniveaus bestimmt. Abbildung 2.7 zeigt beispielhaft das Banddiagramm eines n-Halbleiter und eines Metalls vor dem Kontakt. Bei der Kontaktierung

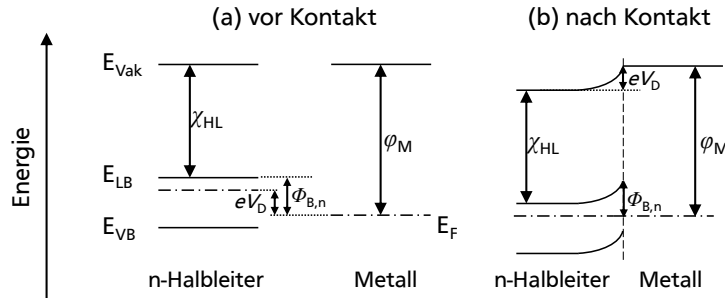


Abbildung 2.7.: Metall|Halbleiter-Kontakt (a) vor Kontaktierung und (b) nach Kontaktierung.

findet ein Elektronentransfer vom Material mit der kleineren zum Material mit der größeren Austrittsarbeit statt; also vom Halbleiter zum Metall. Im Metall haben die zusätzlichen Elektronen keinen Effekt auf die ohnehin große Ladungsträgerkonzentration und befinden sich auf der Oberfläche. Im Halbleiter werden dagegen die Dotieratome ionisiert und es bildet sich eine Verarmungsrandschicht mit einer Bandverbiegung aus. Die Größe der Bandverbiegung eV_D ergibt sich in diesem Modell aus der Differenz der Austrittsarbeiten, sofern die Austrittsarbeit des Metalls kleiner als die Ionisierungsenergie und größer als die Elektronenaffinität des Halbleiters ist. Die Barrierenhöhe $\Phi_{B,n}$ an der Grenzfläche, also der Abstand zwischen der Fermienergie des Metalls und des Leitungsbandmaximums im Halbleiter, wird aus der Differenz der Austrittsarbeit des Metalls φ_M und der Elektronenaffinität des Halbleiters χ_{HL} berechnet:

$$\Phi_{B,n} = \varphi_M - \chi_{HL} = \chi_M - \chi_{HL}. \quad (2.4)$$

Die Barrierenhöhe $\Phi_{B,p}$ wird aus der Ionisierungsenergie des Halbleiters $I_{P,HL}$ und der Austrittsarbeit des Metalls φ_M berechnet:

$$\Phi_{B,p} = I_{P,HL} - \varphi_M = I_{P,HL} - I_{P,M}, \quad (2.5)$$

wobei die Summe beider Barrieren der Bandlücke des Halbleiters entspricht.

Die Austrittsarbeiten geben auch Aufschluss über den Stromtransport über die Grenzfläche. Ist die Austrittsarbeit des Metalls größer als die des Halbleiters handelt es sich um einen Schottky-Kontakt, während im umgekehrten Fall $\varphi_M < \varphi_{HL}$ ein ohmschen Kontakt vorliegt.

2.2.2 Halbleiter-Heterokontakt

Halbleiter-Heterokontakte sind Kontakte zwischen unterschiedlichen Halbleitermaterialien. Ihre Bandanpassung kann ebenfalls über die Elektronenaffinitätsregel vorhergesagt werden. Das Modell wird auch als Anderson-Modell bezeichnet und beruht ebenfalls auf der Angleichung der Vakuumniveaus [16]. Die Barrierenhöhen beim Halbleiter-Heterokontakt werden als Valenzbanddiskontinuität ΔE_{VB} und Leitungsbanddiskontinuität ΔE_{LB} oder auch als Offsets bezeichnet und werden mit den Gleichungen (2.6) berechnet. Die Summe von Valenzband- und Leitungsbanddiskontinuität entspricht dabei immer der Differenz der Bandlücken.

$$\Delta E_{LB} = \chi_1 - \chi_2 \quad \Delta E_{VB} = I_{P1} - I_{P2} \quad (2.6)$$

In Abbildung 2.8 ist beispielhaft die Ausbildung einer n|p-Halbleiter-Heterogrenzfläche nach dem Anderson-Modell gezeigt. Auch hier findet ein Elektronentransfer vom Material mit der kleineren

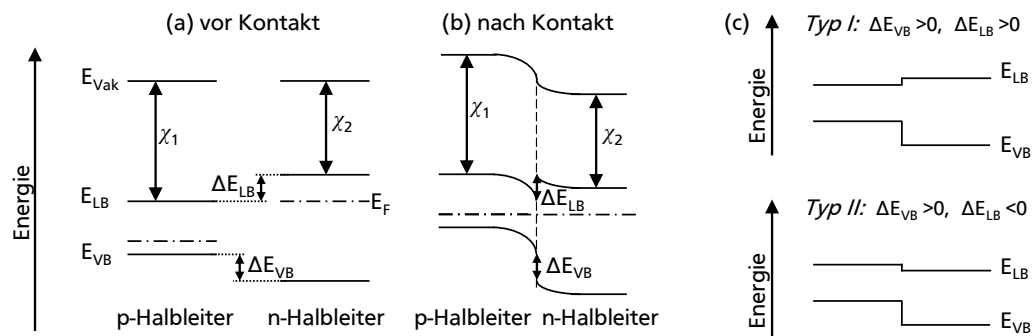


Abbildung 2.8.: Halbleiter-Heterokontakt (a) vor Kontaktierung und (b) nach Kontaktierung. In c) sind Halbleiter-Heterokontakte des Typ I und Typ II gezeigt.

Austrittsarbeit zum Material mit der größeren Austrittsarbeit statt - also vom n- zum p-Halbleiter. Hierdurch entsteht im n-Halbleiter eine Verarmungs- und im p-Halbleiter eine Anreicherungsrandschicht. Die Summe der Bandverbiegung in beiden Halbleitern entspricht der Differenz der Austrittsarbeiten.

Eine Besonderheit der Elektronenaffinitätsregel ist ihre Transitivität und Kommutativität. Letztere beschreibt, dass durch Vertauschen der beiden Halbleiter der Offset unverändert bleibt. Die Transitivität dagegen ermöglicht die Vorhersage der Bandanpassung zwischen Halbleiter A und C, wenn die der Halbleiter A und B, sowie B und C bekannt sind.

Die Bandanpassung zweier verschiedener Halbleiter wird in zwei Arten unterteilt. Beim Typ I sind, wie in Abbildung 2.8 c) gezeigt, Valenz- und Leitungsbandoffsets größer als Null, während beim Typ II beide Offsets verschiedene Vorzeichen besitzen.

2.2.3 Fermi-Level-Pinning

Die vorhergesagten Barrierenhöhen nach dem Schottky-Modell konnten für viele Metall/Halbleiter-Kontakte experimentell nicht bestätigt werden. Statt dessen zeigte sich bei einigen Halbleitern eine Barrierenhöhe, die weitgehend unabhängig von der Austrittsarbeit des Metalls ist [17, 18, 19]. Dieser Effekt wird als Fermi-Level-Pinning bezeichnet. Starkes Fermi-Level-Pinning wird insbesondere bei Halbleitern mit stark kovalentem Bindungscharakter beobachtet, währenddessen Halbleiter mit größerem ionischen Bindungsanteil weniger gepinnt sind. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2.9 grafisch veranschaulicht.

Das erste Modell, dass eine Erklärung für dieses Verhalten liefert, wurde von J. Bardeen vorgestellt [20]. Es berücksichtigt das Vorhandensein von nicht abgesättigten chemischen Bindungen ("dangling bonds") an der Oberfläche eines Halbleiters, die elektronische Zustände in der Bandlücke erzeugen. Diese Oberflächenzustände besitzen eine energetische Verteilung, deren Fermi-niveau durch das Ladungsneutralitätsniveau E_{CNL} (engl.: *charge neutrality level*) angegeben wird. Die energetische Position des E_{CNL} wird durch die Oberflächenbandstruktur des Halbleiters definiert und kann auf vielfältige Weise berechnet werden. Liegen das Ladungsneutralitätsniveau und das Fermi-niveau des Halbleiters bei der gleichen Energie so ist die Oberfläche elektrisch neutral. Da dies in der Regel nicht der Fall ist, findet ein Elektronentransfer zwischen den Oberflächenzuständen und dem Halbleiterinneren statt, wodurch es zur Ausbildung einer Raumladungszone im Halbleiterinneren kommt. Die Ladung in der Raumladungszone ist dabei genauso groß wie die Ladung der Oberflächenzustände. Die Position des gepinnten Fermi-niveaus kann berechnet werden, wenn die Dichte der Oberflächenzustände bekannt

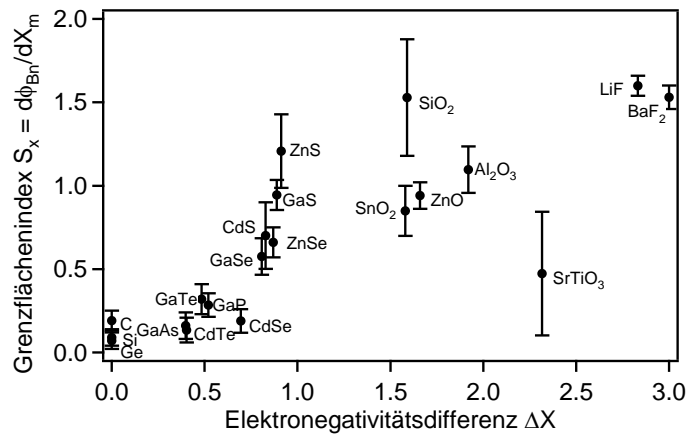


Abbildung 2.9.: Grenzflächenindex S über der Elektronegativitätsdifferenz verschiedener Halbleiter (nach [21]). Dabei entspricht ein kleines S einem stärkeren Fermi-Level-Pinning. Halbleiter mit geringerer polarer Bindung zeigen tendenziell ein stärkeres Fermi-Level-Pinning.

ist. Vollständiges Fermi-Level-Pinning kann je nach Dotierung bei einer Oberflächenzustandsdichte von 10^{13} - 10^{15} Zustände/eVcm² beobachtet werden. Dann ist die Bandverbiegung maximal und das Fermi-niveau stimmt nahezu mit dem Ladungsneutralitätsniveau überein. Dieser Grenzfall wird als Bardeen-Limit bezeichnet.

Neben den Oberflächenzuständen des Halbleiters, die Bardeen für das Fermi-Level-Pinning berücksichtigte, wurden auch Modelle entwickelt, die Grenzflächenzustände zwischen dem Halbleiter und Metall einbeziehen. Unabhängig von der Art der Entstehung der Grenzflächendefekte kann mit dem Modell von Cowley und Sze für beliebige Grenzflächenzustandsdichten die Barrierenhöhe am Metall|Halbleiter-Kontakt berechnet werden [22]. Hierfür wird angenommen, dass sich zwischen Metall und Halbleiter eine dielektrische Schicht ausbildet, die die Grenzflächenzustände im Halbleiter von zusätzlichen Ladungen der Metalloberfläche trennt. Durch diese phänomenologische Beschreibung kann die Barrierenhöhe berechnet werden. In Abhängigkeit der Grenzflächenzustandsdichte kann auch hier eine Barrierenhöhe nach dem Schottky-Modell erhalten werden oder vollständiges Fermi-Level-Pinning.

Als Ursache für Grenzflächenzustände schlug Heine vor, dass durch das Tunneln von Wellenfunktionen aus dem Metall in den Halbleiter Defektzustände in der Bandlücke entstehen könnten [23]. Diese Defektzustände werden als MIGS (engl.: *metal induces gap states*) bezeichnet. Eine Vorhersage der energetischen Lage der MIGS kann laut Tersoff durch die Bandstruktur des Halbleiter erfolgen [24, 25]. Ein weiteres Modell für die Entstehung von Grenzflächendefekten wurde von Spicer et al. vorgeschlagen [26]. Die Wissenschaftler vermuten, dass bei der Adsorption eines Metallatoms auf einem Halbleiter Kondensationswärme frei wird, die vom Halbleiter aufgenommen werden muss. Diese liegt im Bereich der Bildungsenthalpie, so dass sich Atome des Halbleiters im Metall lösen können oder ein Platzwechsel der Atome des Halbleiters (antisite-Defekt) stattfinden kann. Hierdurch entsteht eine erhöhte Defektdichte, die ein Fermi-Level-Pinning bewirken kann.

Für Halbleiter mit gepinntem Fermi-niveau bietet es sich daher an für die Vorhersage der Barrierenhöhe nicht die Elektronenaffinitätsregel und damit die Angleichung der Vakuumniveaus zu verwenden. Statt dessen ist eine Angleichung der Ladungsneutralitätsniveaus sinnvoller. Ansätze für die Berechnung des Ladungsneutralitätsniveaus wurden zum Beispiel von Tersoff [27] bzw. von Cardona und Christensen [28] entwickelt. Die Größen werden als branch points oder dielectric midgap energies bezeichnet.

An Halbleiter-Heterokontakten können ebenfalls Grenzflächendefekte entstehen, die die Barrierenbildung beeinflussen. Auch hier kann das Tersoff-Modell mit den branch points für die Berechnung der Bandanpassung herangezogen werden [27].

2.2.4 Grenzflächen realer Bauelemente

Die Vorhersagen der Bandanpassungen mit den vorgestellten Modellen liefern für einige Grenzflächen ähnliche Ergebnisse wie experimentelle Untersuchungen. In vielen Fällen gelangen diese Modelle jedoch an ihre Grenzen. Beispielsweise wird häufig eine abrupte Grenzfläche vorausgesetzt. Jedoch können chemische Reaktionen an der Grenzfläche stattfinden, bei denen neue Phasen mit anderen elektronischen Eigenschaften entstehen oder auch Interdiffusionsprozesse ablaufen, wie beispielsweise beim Heterokontakt CdS|CdTe. Zudem hat die kristallografische Orientierung der Kontaktpartner starken Einfluss auf die Barrierenhöhe an der Grenzfläche. Für polykristallinen Materialien bedeutet dies eine inhomogene Barrierenhöhe. Ein weiterer Einflussfaktor, der bei den Modellen unberücksichtigt bleibt, ist die Gitterfehlانpassung zwischen den Materialien. Bei sehr großen Unterschieden in den Gitterkonstanten kommt es nicht nur zu Gitterverzerrungen, sondern auch zur Bildung von Versetzungen und damit zur Bildung von elektronisch aktiven Grenzflächenzuständen.



3 Grundlagen der Photovoltaik

Nachdem im Kapitel 2 zunächst die Grundlagen zu Halbleitern und Halbleitergrenzflächen behandelt wurden, befasst sich dieses Kapitel mit dem Bauelement Solarzelle. Dazu wird zunächst die Funktionsweise sowie der prinzipielle Aufbau einer Solarzelle in Abschnitt 3.1 beschrieben. Die Kennwerte, die zur Charakterisierung von Solarzellen verwendet werden, sind Gegenstand des Abschnitts 3.2. Neben den aus Strom-Spannungs-Kennlinien extrahierbaren Kenngrößen wird hier auch die externe Quanteneffizienz besprochen. Abschließend werden in Abschnitt 3.3 unterschiedliche Solarzellenkonzepte nach der Klassifizierung von M.A. Green [29] vorgestellt.

3.1 Aufbau und Funktionsweise einer Solarzelle

Solarzellen sind optoelektronische Bauelemente, die die im Licht enthaltene Strahlungsenergie in elektrische Energie umwandeln. Sie bestehen im wesentlichen aus einem Halbleiter, der mit einem beliebigen Kontaktmaterial einen gleichrichtenden Kontakt (Diode) erzeugt. Für die erfolgreiche Energiewandlung in der Solarzelle müssen die folgenden drei Bedingungen erfüllt sein: Zunächst muss das Licht im Halbleiter absorbiert werden und eine Generation von Elektron-Loch-Paaren bewirken. Hierzu muss die Energie der eingestrahnten Photonen größer gleich der Bandlücke des Halbleitermaterials sein. Die erzeugten Elektron-Loch-Paare müssen im nächsten Schritt räumlich voneinander getrennt werden. Der hierfür notwendige Unterschied im elektrochemischen Potential ist in der Verarmungs- oder Inversionsrandschicht des Halbleiters vorhanden. Schließlich müssen die getrennten Ladungsträger durch Diffusion die Kontaktmaterialien erreichen, um so zum Photostrom beizutragen.

Der gleichrichtende Kontakt kann durch einen Schottky-Kontakt (Metall | Halbleiter) realisiert werden. Zumeist finden jedoch p-n-Halbleiter-Homo- oder Heterokontakte Anwendung, wie beispielsweise bei mono- und polykristallinen Silizium-Solarzellen oder bei CdS | CdTe-Solarzellen. In Abbildung 3.1 a) ist der schematische Aufbau einer p-n-Dünnschichtsolarzelle in Substrat- und Superstratkonfiguration gezeigt. Da das eintreffende Sonnenlicht durch den Frontkontakt mit möglichst geringen Absorptionsverlusten hindurchtreten muss, werden hierfür transparent leitfähige Oxide (engl.: *transparent conducting oxid*, TCO) eingesetzt, die diese Eigenschaften durch eine hohe Bandlücke und eine hohe

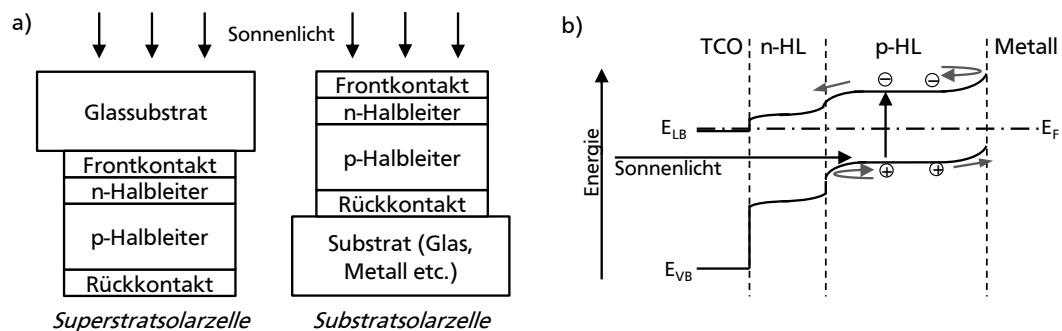


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung der Bauelementstruktur (a) sowie des Bandverlaufs (b) einer p-n-Dünnschichtsolarzelle in Substrat- und Superstratkonfiguration.

Dotierung besitzen. Der mögliche Bandverlauf in einer p-n-Dünnschichtsolarzelle mit Ladungsträgergeneration im p-Halbleiter ist in Abbildung 3.1 b) veranschaulicht.

Eine ideale Bauelementstruktur für Solarzellen wurde von Würfel vorgeschlagen [12, 30]. Abbildung 3.2 zeigt das Banddiagramm einer solchen p-i-n-Solarzelle. In der Mitte der Darstellung befindet sich das Absorbermaterial, das die elektromagnetische Strahlung des Lichts absorbiert und Elektron-Loch-Paare generiert. Links und rechts des Absorbers befinden sich semipermeable Membranen, die jeweils nur für Löcher oder nur für Elektronen passierbar sind. Dies wird im p-dotierten Kontakt durch eine entsprechende Barriere im Valenzband zum Absorber und im n-dotierten Kontakt durch eine Barriere im Leitungsband realisiert. Diese p-i-n-Struktur bietet die Möglichkeit im gesamten Bereich des intrinsischen Absorbers eine ausgedehnte Randschicht zu erzeugen, in der die Ladungsträger effektiv getrennt werden können [31, 32]. Die Schichtdicke des Absorbers muss allerdings groß genug sein, um eine ausreichende Absorption der einfallenden Strahlung sicherzustellen und andererseits dünn genug sein, damit kein neutraler Bereich ohne Bandverbiegung im Absorber entsteht [31, 32].

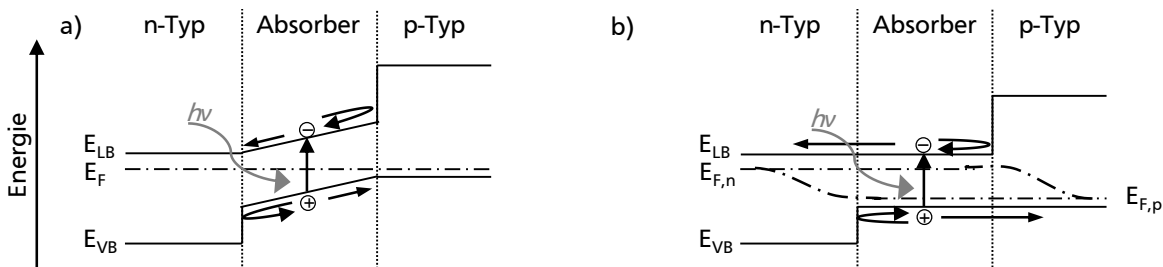


Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung der idealen Bandstruktur einer Solarzelle unter (a) Kurzschlussbedingungen und unter (b) offenen Klemmbedingungen mit den in Kapitel 2.1 eingeführten Quasi-Fermi-niveaus für Elektronen $E_{F,n}$ und Löcher $E_{F,p}$.

3.2 Charakteristische Kenndaten einer Solarzelle

Die Solarzelle ist, wie im vorigen Abschnitt beschrieben wurde, zunächst ein gleichrichtendes Bauelement. Demnach kann die Stromdichte-Spannungs-Charakteristik der Solarzelle ohne Beleuchtung durch die allgemeine Diodengleichung beschrieben werden. Diese ist in Gleichung (3.1) angegeben, wobei j_d die Dunkelstromdichte, e die Elementarladung und U die Spannung bezeichnen. Die Sperrsättigungsstromdichte j_0 und der Diodenqualitätsfaktor A sind vom Stromtransportmechanismus abhängig. Der Diodenqualitätsfaktor nimmt Werte zwischen 1 (im thermionischen Emissionsmodell) und 2 an. Die Sperrsättigungsstromdichte ist für Schottky-Kontakte größer als für Halbleiter/Halbleiter-Kontakte, so dass für Schottky-Solarzellen in der Regel schlechtere Kennwerte erzielt werden.

$$j_d = j_0 \cdot (e^{(eU/Ak_B T)} - 1) \quad (3.1)$$

Unter Beleuchtung der Solarzelle wird durch die in Abschnitt 3.1 beschriebenen Prozesse zusätzlich ein Photostrom j_{ph} erzeugt. Die Gesamtstromdichte der Solarzelle ergibt sich dann durch die Subtraktion der Dunkelstromdichte von der Photostromdichte:

$$j_{ges} = j_{ph} - j_d = j_{ph} - j_0 \cdot (e^{(eU/Ak_B T)} - 1) \quad (3.2)$$

Eine explizite Berechnung der Photostromdichte unter vereinfachenden Annahmen kann mit dem Gärtner-Modell erfolgen [31]. Hierbei wird der Photostrom in Beiträge aus dem Bereich der Raumladungszone j_R (Driftstrom) und Beiträge aus dem feldfreien Bereich des Absorbers j_N (Diffusionsstrom)

unterteilt. Gleichung (3.3) zeigt das Ergebnis dieser Berechnung, auf die hier im Detail nicht eingegangen werden soll (für Details siehe [31]). Da die Breite der Raumladungszone W durch die Größe der Bandverbiegung und damit durch die Größe der Photospannung bestimmt ist, ergibt sich für die Einzelstromdichten und die Gesamtphotostromdichte ebenfalls eine Spannungsabhängigkeit:

$$j_{ph} = j_R + j_N = -e \cdot I_0 \cdot \left(1 - \frac{e^{-\alpha W}}{1 + \alpha L} \right), \quad (3.3)$$

mit dem Absorptionskoeffizienten α und der Diffusionslänge L . Die Einzelströme sind dabei in umgekehrter Weise von der Breite der Raumladungszone abhängig. Während der Strom aus der Raumladungszone gemäß $(1 - e^{-\alpha W})$ mit abnehmender Raumladungszonebreite geringer wird, nimmt der Strom aus dem neutralen Bereich mit $e^{-\alpha W} \cdot (\alpha L_e / (1 + \alpha L_e))$ zu. Unter der Annahme, dass für das verwendete Halbleitermaterial die Eindringtiefe des Lichts $1/\alpha$ deutlich kleiner ist als die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger, kompensiert sich die Abnahme von j_R und die Zunahme von j_N und der Gesamtphotostrom kann als weitgehend unabhängig von der Photospannung angesehen werden.

Für die grafische Darstellung der Hellkennlinie in Abbildung 3.3 wurde dieser vereinfachte Fall der spannungsunabhängigen Photostromdichte verwendet. Der Gesamtstrom der Hellkennlinie wird dementsprechend durch eine parallele Verschiebung der Dunkelkennlinie um j_{ph} bei $U = 0$ erhalten.

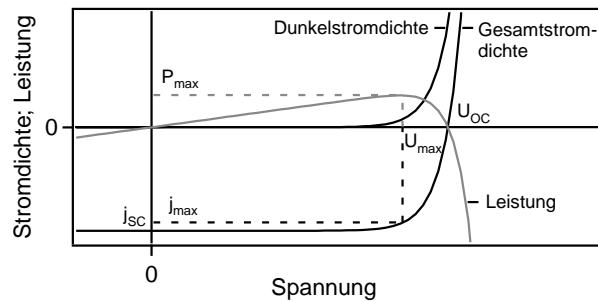


Abbildung 3.3.: Schematische Stromdichte-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle ohne und mit Beleuchtung sowie Leistung-Spannungs-Kennlinie einer beleuchteten Solarzelle .

Aus der Hellkennlinie können wichtige Kennwerte der Solarzelle extrahiert werden. Aus dem Schnittpunkt der Kennlinie mit der Ordinatenachse kann zunächst die Kurzschlussstromdichte j_{sc} ¹ abgelesen werden. Dieser besondere Fall, bei der die außen angelegte Spannung Null ist, wird als kurzgeschlossene Solarzelle bezeichnet. Das Ferminiveau am Front- und Rückkontakt liegt in diesem Spezialfall auf gleicher Höhe. Die getrennten photogenerierten Ladungsträger fließen über den äußeren Kontakt zurück auf die andere Seite der Solarzelle. Dieser elektrische Strom ist direkt messbar und wird als Kurzschlussstrom I_{sc} bezeichnet. Die Größe der Bandlücke bestimmt dabei den Anteil des Sonnenspektrums, dessen Energie ausreicht, ein Elektron-Loch-Paar zu generieren. Dabei gilt: Je kleiner die Bandlücke, desto höher der Kurzschlussstrom. Durch Normierung des Kurzschlussstroms auf die aktive Solarzellenfläche wird die Kurzschlussstromdichte j_{sc} erhalten.

Eine weitere Kenngröße, ist die Leerlaufspannung U_{OC} ², die am Schnittpunkt der Kennlinie mit der Abszissenachse ausgelesen werden kann. Bei diesem zweiten Spezialfall der Solarzelle mit offenen Klemmen sind Front- und Rückkontakt nicht leitend miteinander verbunden. Da die erzeugten Ladungsträger in diesem Fall nicht abfließen können, baut sich eine Spannung auf, die ebenfalls direkt

¹ Index vom engl.: *short circuit*

² Index vom engl.: *open circuit*

messbar ist und als Leerlaufspannung bezeichnet wird. Sie wirkt dem elektrischen Feld in der Raumladungszone entgegen und verhindert die weitere Trennung der Ladungsträger. Die Leerlaufspannung kann somit maximal den Wert der Bandverbiegung annehmen und es gilt, je größer die Bandlücke desto größer die mögliche Leerlaufspannung der Solarzelle. Zur Berechnung der Photospannung kann Gleichung (3.2) unter Verwendung der Rahmenbedingung $j_{ph} = 0$ nach U_{OC} aufgelöst werden.

$$U_{OC} = \frac{Ak_B T}{q} \cdot \ln \left(\frac{j_{ph}}{j_0} + 1 \right) \xrightarrow{j_{ph} \gg j_0} \approx \frac{Ak_B T}{q} \cdot \ln \left(\frac{j_{ph}}{j_0} \right) \quad (3.4)$$

Ein weiterer wichtiger Kennwert zur Charakterisierung der Solarzelle ist der Wirkungsgrad η . Er gibt das Verhältnis der entnehmbaren elektrischen Leistung P_{el} zur eingestrahnten Lichtleistung P_L an. Die zur maximalen elektrischen Leistung zugehörige Spannung und Stromstärke werden mit U_{max} oder U_{mpp} beziehungsweise I_{max} oder I_{mpp} bezeichnet, wobei mpp für *maximum power point* steht und den Punkt maximaler Leistungsabgabe angibt. Der Verlauf der Leistung als Funktion der Spannung ist in Abbildung 3.3 zusammen mit U_{max} und I_{max} eingetragen. Der Wirkungsgrad berechnet sich demnach mit Gleichung (3.5).

$$\eta = \frac{P_{el}}{P_L} = \frac{U_{max} \cdot I_{max}}{P_L} = \frac{U_{OC} \cdot I_{SC} \cdot FF}{P_L} \quad (3.5)$$

FF bezeichnet den Füllfaktor der Solarzelle und ist definiert als das Verhältnis von $U_{max} \cdot I_{max}$ zu $U_{OC} \cdot I_{SC}$. Anschaulich bedeutet dies: Je rechteckiger die Stromdichte-Spannungs-Kennlinie der Solarzelle, desto höher ist der Füllfaktor.

Für eine hohe Umwandlungseffizienz sind somit hohe Werte für die Leerlaufspannung, Kurzschlussstromdichte und für den Füllfaktor erwünscht. Während für eine hohe Leerlaufspannung eine große Bandlücke benötigt wird, ist für eine hohe Kurzschlussstromdichte dagegen eine niedrige Bandlücke notwendig. Für eine bestmögliche Balance von U_{OC} und j_{SC} ist daher eine Bandlücke des Absorbermaterials im Bereich von 1,0 eV bis 1,5 eV von Vorteil. Trotz der Verwendung eines Absorbermaterials mit einer Bandlücke in diesem Bereich, können Verlustprozesse in realen Solarzellen auftreten, durch die hohe Umwandlungseffizienzen nicht immer realisiert werden können. Zur Veranschaulichung der Verluste kann das Ersatzschaltbild einer Solarzelle im Ein-Dioden-Modell in Abbildung 3.4 a) herangezogen werden. Die Stromquelle stellt die photogenerierten Ladungsträger dar und die Diode den p-n-Kontakt der Solarzelle. Der Parallel- und der Serienwiderstand beschreiben die Hauptverlustmechanismen beim Stromtransport. Der Serienwiderstand R_S umfasst die Summe aller Schicht-, Kontakt- und Leiterwiderstände während der Parallelwiderstand R_P die Verluste durch Leckströme aufgrund von Rekombination im Halbleiterinneren sowie an dessen Oberfläche erfasst [33]. Die Auswirkung der Widerstände auf die Kennlinie der Solarzelle ist in Abbildung 3.4 b) gezeigt. Ein geringer Parallelwiderstand verringert neben dem Füllfaktor auch die Leerlaufspannung der Solarzelle, während sich ein hoher Serienwiderstand neben dem Füllfaktor auch negativ auf die Kurzschlussstromdichte auswirkt. Zur Beschreibung der Gesamtstromdichte muss Gleichung (3.2) erweitert werden zu

$$j_{ges} = j_{ph} - j_0 \cdot \left[\exp \left(\frac{e(U - R_S j_{ges})}{k_B T} \right) - 1 \right] + \frac{U - R_S j_{ges}}{R_P}. \quad (3.6)$$

In einer idealen Solarzelle ist der Serienwiderstand null und der Parallelwiderstand geht gegen unendlich. Die Bestimmung der beiden Widerstände erfolgt im einfachsten Fall direkt durch die Bestimmung der inversen Steigung beim Schnittpunkt der Hellkennlinie mit der Ordinatenachse (R_P) und beim Schnittpunkt mit der Abszissenachse (R_S).

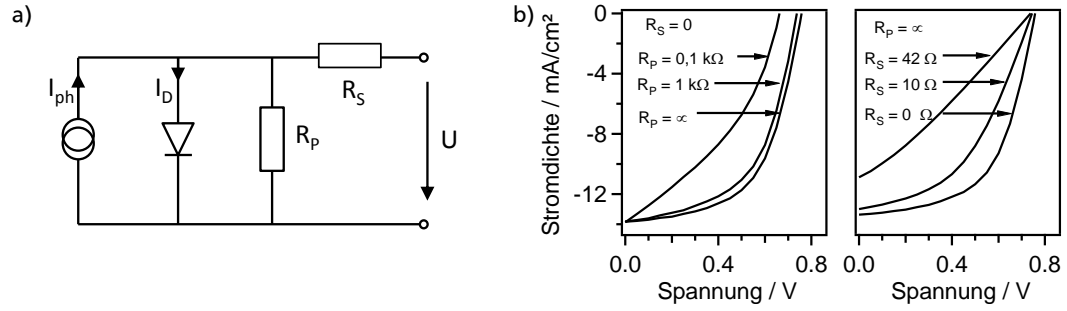


Abbildung 3.4.: a) Ersatzschaltbild einer Solarzelle im Ein-Dioden-Modell. b) Einfluss von in Serie und parallel geschalteten Widerständen auf die Kennlinie einer CdTe-Solarzelle.

Weitere Informationen, beispielsweise über den vorherrschenden Rekombinationsmechanismus in einer Solarzelle, können durch die Messung von Strom-Spannungs-Kennlinien bei verschiedenen Temperaturen sowie unter unterschiedlichen Lichtintensitäten erhalten werden [34, 35, 36, 37].

Die externe Quanteneffizienz EQE ist eine weitere wichtige Kenngröße der Solarzelle. Sie beschreibt in Abhängigkeit der Wellenlänge, wieviele der eingestrahnten Photonen Elektron-Loch-Paare erzeugen, die tatsächlich zum Photostrom beitragen. Zur Berechnung der Quanteneffizienz muss somit einerseits die Anzahl eingestrahelter Photonen N_γ und zum anderen die Anzahl der zum Strom beitragenden Elektron-Loch-Paare N_e bekannt sein. Letztere können, da die EQE unter Kurzschlussbedingungen gemessen wird, mit Hilfe des Kurzschlussstroms I_{SC} und des Zeitintervalls t ausgedrückt werden. N_γ kann durch das Verhältnis der einfallenden Strahlungsenergie $E(\lambda)$ und der Energie eines einzelnen Photons $E_\gamma(\lambda)$ beschrieben werden. Für N_e und N_γ ergeben sich somit:

$$N_e = t \cdot \frac{I_{SC}}{e}; \quad N_\gamma = \frac{E(\lambda)}{E_\gamma(\lambda)}. \quad (3.7)$$

Die Quanteneffizienz lässt sich demnach unter Verwendung von $E_\gamma = hc/\lambda$ durch Gleichung (3.8) beschreiben.

$$EQE = \frac{N_e}{N_\gamma} = \frac{t \cdot \frac{I_{SC}}{e}}{\frac{E(\lambda)}{E_\gamma(\lambda)}} = \frac{hc}{e} \cdot \frac{I_{SC}}{\lambda \cdot \frac{E(\lambda)}{t}} \quad (3.8)$$

Weitere Umformungen sind möglich, wenn die spektrale Empfindlichkeit der Probe $SR(\lambda)$ verwendet wird. Hierbei ist A die bestrahlte Fläche und $P(\lambda)$ die auf die Fläche bezogene optische Leistungsdichte.

$$SR(\lambda) = \frac{J_{SC}}{P(\lambda)} = \frac{\frac{I_{SC}}{A}}{\frac{E(\lambda)}{tA}} \quad (3.9)$$

$$EQE = \frac{hc}{e\lambda} \cdot SR(\lambda) \quad (3.10)$$

Die für die Berechnung der Quanteneffizienz benötigte spektrale Empfindlichkeit der Solarzelle ist in der Regel unbekannt. Durch die Messung einer Referenzzelle mit bekannter spektraler Empfindlichkeit

und damit bekannter Quanteneffizienz $EQE_{\text{Referenz}}(\lambda)$ kann die externe Quanteneffizienz der Probe $EQE_{\text{Probe}}(\lambda)$ direkt aus der Messung der Kurzschlussstromdichte $j_{\text{SC,Probe}}(\lambda)$ berechnet werden.

$$EQE_{\text{Probe}}(\lambda) = EQE_{\text{Referenz}}(\lambda) \cdot \frac{j_{\text{SC,Probe}}(\lambda)}{j_{\text{Ref}}(\lambda)} \quad (3.11)$$

Die so bestimmte Quanteneffizienz wird als externe Quanteneffizienz bezeichnet. Aus der externen Quanteneffizienz kann zudem die interne Quanteneffizienz berechnet werden, die nur die Photonen berücksichtigt, die tatsächlich von der photoaktiven Schicht absorbiert werden. Hierzu werden die durch Reflektion und durch Absorption in den nicht photoaktiven Schichten der Solarzellen verloren gegangenen Photonen mit Gleichung (3.12) herausgerechnet.

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{1 - R(\lambda) - \sum A(\lambda)} \quad (3.12)$$

Die externe Quanteneffizienz gibt somit Auskunft über die wesentlichen Eigenschaften und Verlustmechanismen einer Solarzelle. Die optischen Eigenschaften der Solarzelle bestimmen dabei, welcher Anteil des eingestrahnten Lichts durch Reflektion und Absorption in den nicht photoaktiven Schichten verloren geht. Die elektrischen Eigenschaften beeinflussen dagegen den Anteil der Elektron-Loch-Paare, die durch Rekombinationsprozesse verloren gehen.

Aus der EQE lässt sich zudem auch die integrale Kurzschlussstromdichte nach Gleichung (3.13) berechnen, die die gemessene Solarzelle unter Normbedingungen besitzen sollte. Dazu kann Gleichung (3.8) für $E(\lambda)/A$ die optische Leistung des AM1,5G-Spektrum³ $P_{\text{AM1,5G}}$ und für den Kurzschlussstrom j_{SC}/A eingesetzt werden. Nach Umformung und Integration über alle Wellenlängen ergibt sich:

$$j_{\text{SC}} = \int \frac{e\lambda}{hc} \cdot EQE(\lambda) \cdot P_{\text{AM1,5G}}(\lambda) d\lambda. \quad (3.13)$$

3.3 Solarzellenklassifizierung

Die Klassifizierung von Solarzellen kann nach unterschiedlichen Gesichtspunkten erfolgen. Im Folgenden soll die von M.A. Green eingeführte Klassifizierung in „3 Generationen“ verwendet werden [29]. Sie basiert auf den erreichten und erreichbaren Wirkungsgraden der Solarzellen relativ zu den Aufwendungen für ihre Herstellung. Die erste Generation beinhaltet Massiv-Zellen, die aus Silizium-Wafern mit Dicken von 200 μm bestehen. Dabei ist die Materialdicke oft ohne optische Bedeutung, sondern auf die mechanische Trägerfunktion zurückzuführen. Durch diesen entscheidenden Nachteil, der Verschwendung von hochwertigem und teurem Material, begründet sich das hohe Interesse für Solarzellen der zweiten Generation, den Dünnschichtsolarzellen. Hier werden nur wenige μm der photoaktiven Schicht benötigt, die zudem auf preiswerten Trägermaterialien wie Glas, Keramik oder auch auf flexiblen Substraten hergestellt werden können. Neben dem Vorteil des geringeren Materialaufwands, können die Materialien zudem großflächig abgeschieden werden und die Verschaltung zu Modulen kann in den Herstellungsprozess integriert werden. Zu erfolgreichen Dünnschichtsolarzellen gehören CdTe-, CuInGaSe₂ und GaAs-Solarzellen. Von Nachteil bei diesen Materialien ist jedoch die

³ Standardspektrum für die Solarzellenforschung, AM – air mass; 1,5 – 1,5facher Weg durch die Atmosphäre, G – globales Spektrum [12]

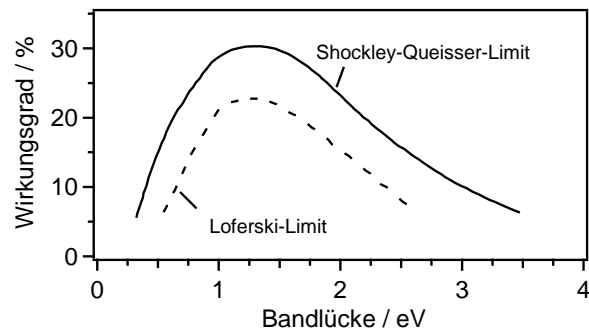


Abbildung 3.5.: Semiempirische (Loferski) und theoretische Grenze des Wirkungsgrads (Shockley-Queisser-Grenze) bei nur strahlender Rekombination für die Umwandlung von Sonnenenergie in elektrische Energie in einem Halbleiter als Funktion von dessen Energielücke (nach [6]).

Tabelle 3.1.: Höchste Zell- und Modulwirkungsgrade für verschiedene Solarzellentypen unter AM1,5 Spektrum bei 25 °C (aus [39]).

Solarzellentyp	Zelleffizienz [%]	Moduleffizienz [%]
Silizium (Monokristallin)	25,0 ± 0,5	22,9 ± 0,6
Silizium (Multikristallin)	20,4 ± 0,5	18,5 ± 0,4
GaAs (Dünnschicht)	28,8 ± 0,9	24,1 ± 1,0
CuInGaSe ₂	19,6 ± 0,6	15,7 ± 0,5
CdTe	19,6 ± 0,4	16,1 ± 0,5

Umweltgefährdung, die von CdS und CdTe ausgeht sowie der hohe Indium-Preis. Daher ist das Interesse an weiteren Absorbermaterialien für Dünnschichtsolarzellen ungebrochen. Wadia et al. stellte diesbezüglich 2009 in [38] eine Übersicht auf, in der er mögliche Absorbermaterialien hinsichtlich ihrer Verfügbarkeit und Materialkosten einstufte.

Für die Solarzellen der ersten und zweiten Generation wird der maximal mögliche Wirkungsgrad durch das Shockley-Queisser-Limit bestimmt [6]. Abbildung 3.5 zeigt den Verlauf des Shockley-Queisser-Wirkungsgrads als Funktion der Bandlücke. Shockley und Queisser nutzten für die Berechnung des Grenzwertes die Annahmen, dass im Solarzellenmaterial Photonen mit einer Energie, die größer als die Bandlücke des Materials ist, absorbiert werden und genau ein Elektron-Loch-Paar erzeugen. Photonen mit Energien unterhalb der Bandlückenenergie werden dagegen ungenutzt transmittiert. Ebendiese ungenutzte Transmission von Photonen bei großen Energielücken sowie die Thermalisierung heißer Ladungsträger bei kleinen Bandlücken, also Elektronen und Löcher, die mit hochenergetischen Photonen generiert wurden, limitieren den Wirkungsgrad der Solarzellen der 1. und 2. Generation. In Tabelle 3.1 sind die derzeitigen maximalen Modul- bzw. Zelleffizienzen aus [39] für unterschiedliche Halbleitermaterialien der Solarzellen der 1. und 2. Generation angegeben.

In der dritten Generation der Solarzellen werden daher Konzepte zusammengefasst, die die Realisierung hocheffizienter Dünnschichtsolarzellen mit Wirkungsgraden oberhalb des Shockley-Queisser-Limits bis zum thermodynamischen Wandlungsgrad von 95 % ermöglichen sollen. Dazu müssen die Transmissions- und Thermalisierungsverluste minimiert werden. Ein Konzept, das experimentell Wirkungsgrade oberhalb des Shockley-Queisser-Limits bestätigen konnte, ist die Multiabsorberzelle. Hierbei werden mehrere Solarzellen mit abnehmender Bandlücke hintereinander angeordnet. Jede Solarzelle absorbiert nur den Teilbereich des Lichtes, das eine Energie größer der eigenen Bandlücke und kleiner der Bandlücke der zuvor durchstrahlten Solarzelle besitzt. Durch diese Verringerung der

Thermalisierungsverluste konnten bei Verwendung von drei Zellen bereits Wirkungsgrade von 37,9 % unter einer Sonne und 44,4 % unter 302 Sonnen realisiert werden [39]. Andere visionäre Konzepte wie die Thermophotovoltaische Konversion, Up- und Down-Conversion, Energiekonversion mit heißen Elektronen und Löchern, Impurity Photovoltaic Effect oder Intermediate Band Cells sind bisher experimentell nicht bestätigt worden. Genaue Beschreibungen der Konzepte finden sich in [29, 30].

4 SnS als Absorbermaterial für Dünnschichtsolarzellen

SnS ist ein vielversprechendes Absorbermaterial für Dünnschichtsolarzellen, das in den vergangenen Jahren immer mehr an Interesse gewonnen hat. In diesem Kapitel soll daher zunächst in Abschnitt 4.1 ein Überblick über die Materialeigenschaften von SnS gegeben werden, die für die Anwendung als Absorbermaterial wichtig bzw. zu berücksichtigen sind. Aufgrund der Tatsache, dass bei der Präparation von SnS in der Literatur auch SnS_2 und Sn_2S_3 als Fremdphasen beobachtet wurden [40, 41], werden in diesem Abschnitt auch einige Eigenschaften von SnS_2 und Sn_2S_3 aufgeführt, wenn auch weniger ausführlich. In Abschnitt 4.2 wird der derzeitige Stand der Forschung auf dem Gebiet der SnS-Solarzellen dargestellt. Neben Präparationsmethoden für SnS-Dünnschichten werden insbesondere die verschiedenen Bauelementstrukturen, die bisher Verwendung fanden, vorgestellt.

4.1 Materialeigenschaften von SnS

Bei Zinn(II)-sulfid (SnS) handelt es sich um einen IV-VI-Halbleiter, bestehend aus den in der Natur häufig vorkommenden Elementen Zinn und Schwefel. Es existieren zwei allotrope Formen des SnS. Die stöchiometrische Tieftemperaturmodifikation α -SnS wandelt sich bei 602°C in die Hochtemperaturmodifikation β -SnS um. Wie im Phasendiagramm in Abbildung 4.1 ersichtlich ist, kann die β -SnS Phase bei 700°C einen Schwefelgehalt von bis zu 50,5 at. % besitzen und schmilzt bei 880°C kongruent [42]. In der Natur kommt SnS als Mineral Herzenbergit vor, wo es eine orthorhombische Struktur besitzt, welche auch als quasi-tetragonal verzerrte Kochsalzstruktur [43] bezeichnet werden kann. Wie in Abbildung 4.2 ersichtlich, ist in dieser doppelschichtigen Struktur jedes Zinn-Atom dreifach koordiniert. SnS kann auch hexagonal (Wurtzit) oder kubisch (Zinkblende) kristallisieren, wobei bei Raumtemperatur die orthorhombische Kristallstruktur stabiler ist, wie die Bildungsenthalpien in Tabelle 4.1 zeigen [44].

Neben SnS treten im Phasendiagramm Sn-S auch die Verbindungen SnS_2 und Sn_2S_3 auf. SnS_2 kristallisiert, wie in Abbildung 4.2 gezeigt, hexagonal in einem Schichtgitteraufbau, während Sn_2S_3 eine tetragonale Kristallstruktur besitzt [44]. Die Bildungsenthalpien dieser Sn-S Phasen sind ebenfalls in Tabelle 4.1 angegeben.

Tabelle 4.1.: Berechnete ΔH_f^{th} und experimentelle ΔH_f^{exp} Bildungsenthalpien für die verschiedenen SnS-Phasen, SnS_2 und Sn_2S_3 aus [44].

Phase	Raumgruppe	ΔH_f^{th} [kJ/mol]	ΔH_f^{exp} [kJ/mol]
SnS	Pnma	-99,35	-100 bis -108 [42, 45]
SnS	Fm3m	-91,66	
SnS	F43m	-27,80	
SnS_2	$\text{P}\bar{3}\text{m}1$	-130,99	-148 bis -182 [42, 46]
Sn_2S_3	Pnma	-230,35	-249 bis -297 [42, 46]

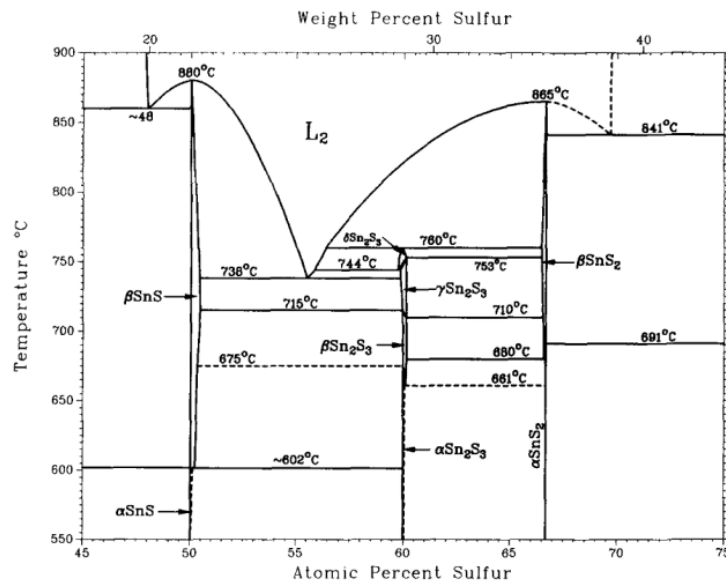


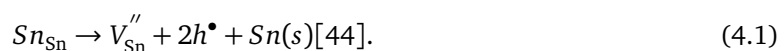
Abbildung 4.1.: Phasendiagramm des Sn-S-Systems. (Entnommen aus [42], Springer and the original publisher (Bulletin of alloy phase diagrams, 7, 1986, 269–273, The S-Sn (Sulfur-Tin) system, R. Sharma and Y. Chang, Figure 2) is given to the publication in which the material was originally published, by adding; with kind permission from Springer Science and Business Media.)

Tabelle 4.2.: Materialeigenschaften von SnS.

Eigenschaft	Wert	Referenz
Schmelzpunkt	880 °C	[42]
Dichte	5,08 mg cm ⁻³	[52]
thermischer Ausdehnungskoeffizient	28·10 ⁻⁶ K ⁻¹	[53]
Löcherbeweglichkeit	90 cm ² /Vs	[51]
Diffusionslänge Minoritätsladungsträger	0,18-0,23 μm	[54]

Hinsichtlich der Bandlücke von orthorhombischen SnS gibt es unterschiedliche Angaben. Einige Studien berichten über eine direkte Bandlücke von 1,3 eV-1,43 eV [9, 47, 48] und andere von einer indirekten Bandlücke bei 1,07 eV [49, 50]. Alle Arbeiten stimmen jedoch darin überein, dass es einen starken Absorptionsanstieg ab 1,3 eV-1,4 eV gibt. In Hinblick auf das in Abschnitt 3.3 vorgestellte Shockley-Queisser-Limit sollten demnach SnS Solarzellen mit maximalen Effizienzen von 30 % möglich sein. Auch die Löcherbeweglichkeit von 90 cm²/Vs bei einer Löcherkonzentration von 10¹⁸ cm⁻³ stellt eine gute Voraussetzung für den Einsatz als Absorbermaterial dar [51]. Eine Zusammenstellung der Materialeigenschaften von SnS ist in Tabelle 4.2 gegeben.

Während SnS₂ typischerweise n-dotiert ist, zeigt SnS dagegen eine intrinsische p-Dotierung. Diese wird auf die Bildung von Zinn-Leerstellen zurückgeführt [51]. Diese Reaktion kann mit der Kröger-Vink-Notation wie folgt angegeben werden:



Untersuchungen des Verdampfungsverhalten zeigten, dass SnS beim Erhitzen entsprechend der Gleichung $(\text{SnS})_s \leftrightarrow (\text{SnS})_v$ ohne Dissoziation in die Gasphase übergeht. Weder Johnson et al. noch Piacente et al. beobachteten eine Zersetzung in die Elemente Schwefel und Zinn bei der Verdampfung

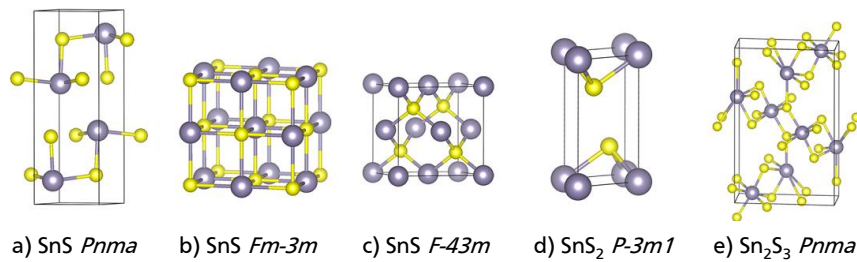


Abbildung 4.2.: Kristallstrukturen des Zinnsulfids: a) Herzenbergite; b) Zinkblende c) Wurtzit und des d) SnS₂ und e) Sn₂S₃ (Entnommen aus [44], Reprinted (adapted) with permission from Journal of Physical Chemistry C 116 (45), 2012, 24262–24267, Phase Stability of the Earth-Abundant Tin Sulfides SnS, SnS₂, and Sn₂S₃, L. A. Burton und A. Walsh; Copyright 2012 American Chemical Society.)

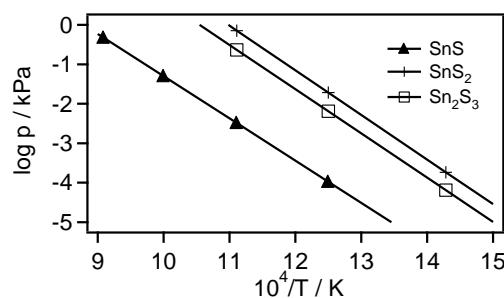


Abbildung 4.3.: Dampfdrücke von SnS(g) über SnS(s) sowie S₂(g) über SnS₂(s) und Sn₂S₃(s) nach [8]

[8, 55]. Colin und Drowart fanden jedoch auch Spuren des Dimers Sn₂S₂ [56] im Gegensatz zu Albers [51]. Der Dampfdruck des gasförmigen SnS über dem Feststoff wurde von Piacente et al. bestimmt und ist in Abbildung 4.3 aufgetragen [8]. Sollten SnS₂ oder Sn₂S₃ im SnS-Ausgangsmaterial vorhanden sein, so verdampfen diese in einer Weise, die die Reinheit des Pulvers erhöht. Für SnS₂ findet beim Erhitzen eine Umwandlung nach folgender Reaktion statt $\text{SnS}_2(\text{s}) \rightarrow \frac{1}{2}\text{Sn}_2\text{S}_3(\text{s}) + \frac{1}{4}\text{S}_2$ wobei sich Sn₂S₃ zu SnS und Schwefel weiter zersetzt ($\text{Sn}_2\text{S}_3(\text{s}) \rightarrow 2\text{SnS}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{S}_2$) [57]. Der Schwefeldampfdruck über SnS₂ bzw. Sn₂S₃ ist ebenfalls in Abbildung 4.3 eingetragen.

4.2 Stand der Forschung

In den 70er Jahren wurde Zinn(II)-sulfid zum ersten Mal als potentielles Absorbermaterial für Solarzellen erwähnt und untersucht. In dem folgenden Jahrzehnt finden sich jedoch nur wenige Forschungsarbeiten, bevor das Interesse und die Publikationszahl zu Beginn der 90er Jahre zunimmt, wie der Citation-Report in Abbildung 4.4 zeigt.

Die Depositionsmethoden, die für die Herstellung dünner SnS-Schichten eingesetzt werden, sind vielfältig. Dabei hat die verwendete Depositionsmethode unter anderem Einfluss auf die Morphologie des SnS-Films. Auch die Entstehung von Sekundärphasen wie SnS₂ und Sn₂S₃ kann durch die Abscheidemethode mehr oder weniger begünstigt werden. Zu den bisher verwendeten Abscheidemethoden zählen Sprühpolyolyse [47], thermische Verdampfung [9, 58, 59, 60, 61, 62], chemische Badabscheidung [63], gepulste chemische Gasphasenabscheidung [7], elektrochemische Deposition [64], gepulste elektrochemische Deposition [65], Hot Wall Deposition [66], Kathodenzerstäubung [67], Sulfurisation von Sn [68, 69] und Atomic Layer Deposition [70].

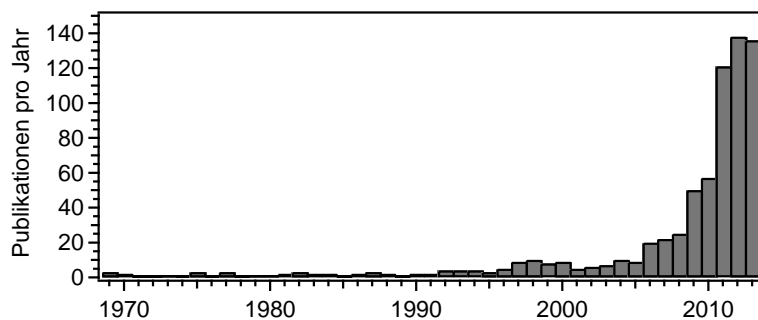


Abbildung 4.4.: Anzahl der Publikationen zum Thema SnS-Solarzellen pro Jahr. Die Statistik wurde mit dem Citation Report bei ISI web of knowledge unter Verwendung der Suchbegriffe „SnS solar cells“ oder „tin sulfide solar cells“ erstellt.

Mit dem Großteil der Depositionsmethoden werden leicht p-dotierte SnS-Schichten erhalten. Mit einigen Methoden ist es jedoch durch Änderung der Prozessparameter möglich, die Dotierung der SnS-Schicht durch einen Schwefelüber- oder unterschuss in der Schicht einzustellen. Überraschenderweise wurde diese Eigenschaft, trotz des im vorigen Abschnitt besprochenen Sublimationsverhaltens, beim thermischen Verdampfen von SnS beobachtet [58, 60]. Neben dieser Möglichkeit wurde auch die gezielte Dotierung mit Fremdatomen untersucht. Die von Lu et al. und Yongli et al. durchgeführten Studien zur p-Dotierung von SnS mit Silber zeigten eine Verbesserung der Ladungsträgerkonzentration und des Schichtwiderstandes [71, 72]. Durch die Dotierung mit Indium, die von Ge et al. beschrieben wurde, erfolgt ebenfalls eine Verringerung des Schichtwiderstandes von sogar zwei Größenordnungen [73]. Eine p-Dotierung des SnS kann auch durch die Zugabe von Kupfer erreicht werden [74]. Mit steigender Cu-Konzentration steigt die Ladungsträgerkonzentration von $1,53 \cdot 10^{15}$ zu $8,57 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Im Gegensatz zur p-Dotierung gestaltet sich die n-Dotierung von SnS deutlich schwieriger und führte bisher zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis. Die angestrebte Substitution von Zinn durch Bismuth im SnS änderte die p-Dotierung des Materials für Bi-Konzentrationen von bis zu 50 % nicht [75, 76]. Erst bei SnS:Bi-Schichten mit Bi-Konzentrationen oberhalb von 50 % wurde eine n-Dotierung des Materials beobachtet. Die Untersuchung von Antimon als Dotierstoff zur Realisierung einer n-Dotierung im SnS führte ebenfalls nicht zum gewünschten Erfolg [9, 51, 77]. Sinersuksakul et al. konnten für Sb-Konzentrationen von 1 % nur eine Erhöhung des elektrischen Widerstands um zwei Größenordnungen beobachten, der zudem keine Bestimmung der p- oder n-Dotierung zuließ [77].

Genauso vielfältig wie die Depositionstechniken sind die bisher realisierten Bauelementstrukturen der SnS-Solarzellen. Wie in Tabelle 4.3 erkennbar ist, sind die erreichten Umwandlungseffizienzen jedoch sehr gering. Die besten Werte von 2,04 % und 2,1 % wurden 2013 von Sinersuksakul et al. und Ikuno et al. erhalten [7, 78]. Auffällig ist der versuchte Technologietransfer von CdTe- und auch Cu(InGa)S₂-Solarzellen auf SnS-Solarzellen. Dies ist an der häufig eingesetzten CdS-Pufferschicht zu erkennen. Erste Bandanpassungen zwischen CdS und verschiedenen hergestellten SnS-Schichten wurden von Haleem und Ichimura in [10] experimentell bestimmt. Hierbei zeigte sich, dass eine hohe Leitungsbanddiskontinuität vorliegt, die zwar den Stromfluss ermöglicht, aber zu Einbußen in der Leerlaufspannung führt. Auch andere Pufferschichten wurden bereits untersucht. Haleem und Ichimura untersuchten beispielsweise auch die Bandanpassung von SnS zu InS_xO_y, wo ebenfalls ein sehr hoher Leitungsbandoffset beobachtet wurde, der hier allerdings den Stromtransport der Elektronen vom SnS zum Puffer verhinderte. Gleiches gilt auch für die von Reddy et al. untersuchte Pufferschicht-

Tabelle 4.3.: Übersicht über die Bauelementstrukturen bisher hergestellter SnS-Solarzellen sowie ihrer Kennwerte unter 1000W/m^2 in chronologischer Reihenfolge.

Bauelement- struktur	SnS-Depositions- technik	η [%]	FF [%]	U_{OC} [mV]	j_{SC} [mA/cm^2]	Jahr	Ref.
ITO n-CdS p-SnS Ag	Therm. Verdampfen	0,29	35	120	7	1994	[9]
TCO n-SnS ₂ p-SnS Al	Plasma-enhanced CVD ¹	–	–	350	1,5	2005	[80]
SnO ₂ p-SnS n-CdS In	Chem Spray Pyrolyse	1,3	53	260	9,6	2006	[47]
ITO Cd _{0,87} Zn _{0,13} S SnS In	gepulste ECD ²	0,71	27	288	9,16	2007	[65]
ITO CdS SnS In	gepulste ECD ²	0,22	35	270	2,36	2007	[65]
FTO CdS SnS Ag	CBD ³	–	–	380	0,05	2007	[63]
ITO ZnO SnS In	therm. Verdampfen	0,003	33	120	0,1	2009	[81]
Mo p-SnS n-CdS ZnO	hot-wall-Deposition	0,5	29	132	3,63	2012	[66]
Al p-SnS n-SnS ITO	CVD ¹ (Nanodrähte)	1,95	39	650	6,6	2012	[82]
Mo SnS Zn(O,S) ZnO ITO	gepulste CVD ¹	2,04	43	244	19,42	2013	[7]
ITO Zn _{1-x} Mg _x O SnS Cu	RF Magnetronspattern	2,1	64	270	12,1	2013	[78]
Au p-Si n-SnS ITO Au	Sol-Gel-Methode	1,46	49,7	290	10,7	2013	[83]

¹ engl.: *chemical vapor deposition* - Chemische Gasphasenabscheidung

² Elektrochemische Deposition

³ engl.: *chemical bath deposition* - Chemische Badabscheidung

ten (Zn,Mg)O [79]. Abbildung 4.5 zeigt eine Übersicht über die bisher experimentell bestimmten Bandanpassungen zwischen Pufferschichten bzw. Frontkontakten zu Zinnsulfid.

Ein weiterer Ansatz bei Cu(InGa)S₂-Solarzellen ist die Einstellung des Leitungsbandoffsets durch die Stöchiometrie, wie beispielsweise bei (Zn,Cd)S [84], (Zn,Mg)O [85], (Zn,Sn)O_x [86] und Zn(O,S) [87]. Von diesen Verbindungen wurden bisher (Zn,Cd)S [65], (Zn,Mg)O [78] sowie Zn(O,S) [7] näher für die Anwendung in SnS-Solarzellen untersucht. Durch die Variation des Verhältnisses der Kationen bzw. Anionen untereinander wird die Bandlücke verändert, so dass eine gezielte Einstellung des Leitungsbandoffset möglich ist.

Auf Seite des Rückkontakts findet sich eine größere Variation der bisher verwendeten Materialien. Untersuchungen zum elektrischen Verhalten verschiedener Metall|SnS-Kontakten wurden von Devika im Jahr 2008 durchgeführt [58]. Durch Strom-Spannungs-Messungen konnten Aluminium, Indium und Zinn als ohmsche Kontakte identifiziert werden. Auch Silber ist als Rückkontakt geeignet, wenn der SnS|Ag-Kontakt durch ein *rapid thermal annealing* (RTA) bei Temperaturen über 400 °C behandelt wird. Dies ist nach Meinung der Autoren auf einen Dotierungseffekt vom Silber im SnS zurückzuführen, der die Defektdichte reduziert. Ebenfalls Verwendung fand auch Molybdän, mit dem der Wirkungsgrad von 2,04 % erreicht wurde [7].

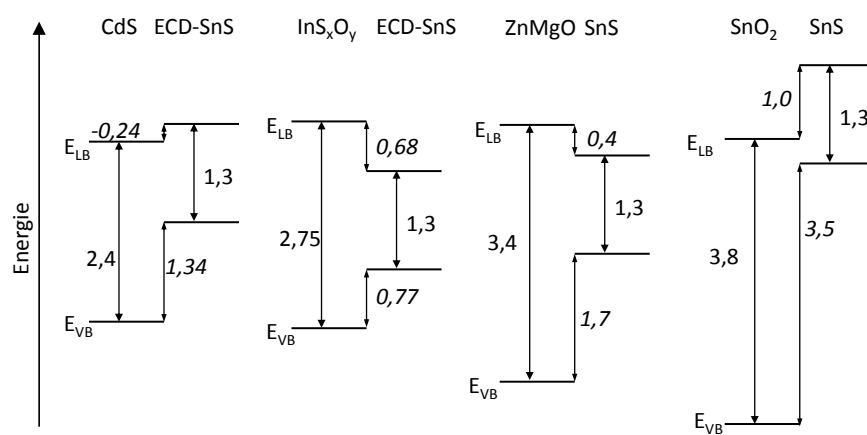


Abbildung 4.5.: Bandanpassungen zwischen SnS und verschiedenen Pufferschichten [10, 79]

5 Herstellung und Charakterisierung dünner Schichten

Nachdem in den vorigen Kapiteln der Schwerpunkt auf dem Aufbau und der Funktion der Dünnschichtsolarzelle lag, sollen in diesem Kapitel die dünnen Schichten selbst in den Vordergrund gerückt werden. Dazu werden zunächst in Abschnitt 5.1 Depositionstechniken für die Herstellung dünner Schichten vorgestellt und anschließend in Abschnitt 5.2 die Methoden zur Charakterisierung dünner Schichten behandelt.

5.1 Dünnschichtherstellung

Zur Herstellung dünner Schichten gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher Herstellungsmethoden. Diese können in die Prozesse der physikalischen Gasphasenabscheidung (engl.: *physical vapor deposition*, PVD), der chemischen Gasphasenabscheidung (engl.: *chemical vapor deposition*, CVD) und der flüssigchemischen Abscheidung unterteilt werden [88]. In die letzte Gruppe fallen Depositionstechniken, die auf elektrochemischen oder chemischen Reaktionen flüssiger Reaktanden beruht. Hierzu zählen z.B. die galvanische Abscheidung, die stromlose galvanische Abscheidung, die elektrophoretische Beschichtung und die Sprühpyrolyse. Die chemische Gasphasenabscheidung umfasst Prozesse bei denen eine chemische Reaktion gasförmiger Precursoren am oder vor dem Substrat das gewünschte Material erzeugt. Die physikalische Gasphasenabscheidung beinhaltet Prozesse der thermischen Verdampfung und der Sputterdeposition.

Die Wahl des Depositionsverfahrens ist dabei von verschiedenen Faktoren abhängig, wie zum Beispiel von den gewünschten mechanischen und elektrischen Eigenschaften der Schicht, dem Temperaturbereich, der beispielsweise durch das Substrat vorgegeben wird, dem technologischen Aufwand, der betrieben werden kann, und schließlich den finanziellen Mitteln, die zur Verfügung stehen. In den nachfolgenden Kapiteln sollen die PVD-Prozesse thermische Verdampfung und Sputterdeposition, die in dieser Arbeit für die Dünnschichtpräparation eingesetzt wurden, näher betrachtet werden.

5.1.1 Thermisches Verdampfen

Bei der thermischen Verdampfung wird das Ausgangsmaterial in einem Tiegel auf eine Temperatur erhitzt, bei der es verdampft bzw. sublimiert. Die gasförmige Spezies kann am kühleren Substrat, welches sich oberhalb des Tiegels befindet, kondensieren und eine dünne Schicht bilden [89, 90]. Bei der Verwendung eines Tiegels mit einer sehr kleinen Öffnung ist eine gute Kontrolle des Gasstroms möglich. In dieser sogenannten Knudsenzelle stellt sich im Tiegel ein Gleichgewichtsdampfdruck des zu verdampfenden Materials ein. Die ausströmende Dampfmenge pro Sekunde ist zunächst nur eine Funktion der Temperatur und kann geschrieben werden als:

$$R = \frac{P}{\sqrt{2\pi M k_B T_{\text{Tiegel}}}} [cm^{-2}s^{-1}]. [90] \quad (5.1)$$

Die Verdampfungsrate bei Verwendung einer Knudsenzelle kann durch ein Cosinus-Verteilungsgesetz beschrieben werden. Die Depositionsrate beinhaltet ebenfalls diesen winkelabhängigen Term und ist zudem proportional zum inversen Quadrat des Abstandes zwischen Substrat und Quelle. Die Depositionsrate kann experimentell beispielsweise durch Messung des Gewichts der entstehenden Schicht oder durch die Messung der Frequenzänderung eines oszillierenden Quarzkristalls, auch als Schwingquarz bezeichnet, bestimmt werden [90, 91].

Der experimentelle Aufbau der Verdampfungsquelle kann von einfach bis aufwändig variieren. Notwendig ist ein Tiegel, in den das zu verdampfende Material eingefüllt wird und eine Heizung. Diese kann beispielsweise durch Umwicklung des Tiegels mit einem resistiv geheizten Draht erfolgen. Das Tiegelmateriale sollte im Temperaturbereich, der für die Verdampfung gewählt wird, chemisch und mechanisch stabil sein. Optional sind Umwicklungen mit Blech zur thermischen Abschirmung, eine Wasserkühlung, ein Thermoelement für die Temperaturkontrolle und ein Shutter. Um eine ausreichende Depositionsrate zu gewährleisten, ist zudem eine Ultrahochvakuum-Kammer notwendig.[90, 92]

Während die Verdampfung von Elementen sich als unkompliziert darstellt, kann das Verdampfungsverhalten von Verbindungen jedoch sehr unterschiedlich sein [89, 90]. Falls eine Sublimation oder Verdampfung ohne Dissoziation auftritt, kann für die Schicht die gleiche Stöchiometrie wie im Ausgangsmaterial erwartet werden. Bei Verbindungen, die sich beim Erhitzen zersetzen und nur die nicht metallischen Elemente verdampfen, können stöchiometrische Schichten nur durch eine Koevaporation erhalten werden. Hierbei werden die Elemente separat verdampft. Eine dritte Gruppe bilden Verbindungen, die beim Verdampfen dissoziieren. Aufgrund stark unterschiedlicher Dampfdrücke kann die Bildung nicht stöchiometrischer Filme stattfinden. In diesem Fall ist auch hier auf den Koevaporationsprozess zurückzugreifen. Bei nicht zu verschiedenen Dampfdrücken können jedoch stöchiometrische Filme hergestellt werden. Diese kongruente Verdampfung ist beispielsweise bei CdTe zu beobachten [93]. Für SnS wurde von verschiedenen Autoren die Verdampfung ohne Dissoziation beschrieben (vgl. Abschnitt 4) [8, 55].

5.1.2 Sputterdeposition

Der Prozess des Sputterns, auch als Kathodenzerstäubung bezeichnet, ist ein weit verbreiteter Prozess zur Dünnschichtherstellung [89]. Hierbei werden energiereiche Ionen oder Elektronen in einem Plasma erzeugt und auf ein Target, das aus dem abzuscheidenden Material bzw. einer Vorstufe davon besteht, beschleunigt. Beim Auftreffen auf das Target werden Atome herausgelöst, die durch Adsorption auf einem Substrat das Schichtwachstum herbeiführen.

Zur Erzeugung des Plasmas kann ein Gleichstrom-Feld oder ein Wechselstrom-Feld im Radiofrequenz-Bereich eingesetzt werden [92]. Der Prozess wird dann entsprechend als DC-Sputtern¹ oder RF-Sputtern² bezeichnet. Das Feld wird dabei zwischen Kathode – dem Target – und Anode – dem Substrat – erzeugt. Wird durch eine entsprechende Feldstärke die Glimmentladung gezündet, kann ein elektrischer Strom zwischen Kathode und Anode beobachtet werden. Positiv geladene Ionen werden beim DC-Sputtern auf die Kathode beschleunigt und schlagen Atome, Moleküle, Ionen oder auch Cluster aus dem Target heraus. Beim RF-Sputtern werden die positiv geladenen Ionen abwechselnd auf Substrat und Target beschleunigt. Das vornehmlich Material vom Target und nicht vom Substrat abgetragen wird, ist durch die geringe Fläche der Kathode gegenüber der Anode, die mit der Umgebung

¹ vom engl.: *direct current*- Gleichstrom

² vom engl.: *radio frequency*- Wechselstrom im Radiofrequenzbereich

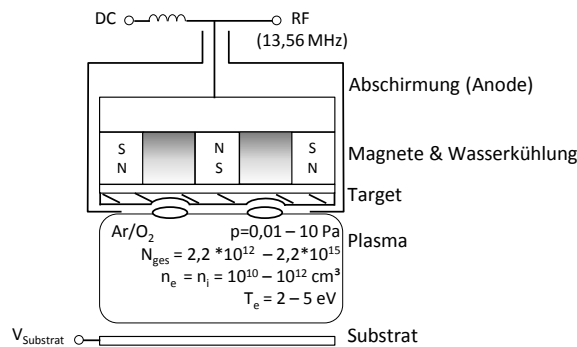


Abbildung 5.1.: Schematische Darstellung eines Planarmagnetrons. Typische Prozessparameter wie Prozessdruck p , Gasdichte N_{ges} , Dichte der Ionen n_i bzw. Elektronen N_e und deren Temperatur T_e sind angegeben. (nach [94])

geerdet ist, sichergestellt. Grundlegend hierfür ist, dass der Spannungsabfall umgekehrt proportional zur vierten Potenz der Elektrodenfläche ist.

Eine Variante des Sputterns ist das Magnetronsputtern, bei dem sich zusätzlich hinter dem Target Permanentmagnete befinden (siehe Abbildung 5.1)[92]. Die magnetischen Feldlinien über dem Target können dabei geschlossen (balanced Magnetron) oder nicht geschlossen sein (unbalanced Magnetron). Der Vorteil des Magnetronsputterns ergibt sich aus der erzwungenen Spiralbahn der Elektronen im Plasma aufgrund der magnetischen und elektrischen Felder. Hierdurch verlängert sich der Weg der Elektronen im Plasma, wodurch die Ionisierungswahrscheinlichkeit der Gasatome erhöht wird und das Plasma auch bei geringeren Spannungen oder Drücken betrieben werden kann. Zudem wird die Zerstäubungsrate deutlich erhöht. Jedoch bewirkt das stark lokalisierte Plasma auch einen lokalisierten Abtrag des Targetmaterials, wodurch ein Erosionsgraben, auch race track genannt, entsteht.

Zu den Vorteilen des Magnetronsputterns zählen eine hohe Depositionsrate, eine ausgeprägte Homogenität der Schichten und eine gute Haftung der Schichten auf dem Substrat.

5.2 Charakterisierungsmethoden

Es gibt eine Vielzahl an Methoden, die für die Charakterisierung dünner Schichten eingesetzt werden. Diese werden beispielsweise von Friedbacher in [95] und von M. Ohring in [89] ausführlich behandelt. In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie, der Rasterelektronenmikroskopie und der Röntgendiffraktometrie vorgestellt, da diese Methoden in der vorliegenden Arbeit intensiv eingesetzt wurden.

5.2.1 Photoelektronenspektroskopie

Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) ist eine analytische Charakterisierungsmethode [96, 95, 97], die auf dem von Albert Einstein in [98] beschriebenen äußeren photoelektrischen Effekt beruht. Durch Bestrahlung der zu untersuchenden Probe mit hochenergetischem Licht werden Elektronen aus der Probe herausgelöst, die in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie detektiert werden. Aus der kinetischen Energie der Photoelektronen kann durch eine Energiebilanz die Bindungsenergie im Pro-

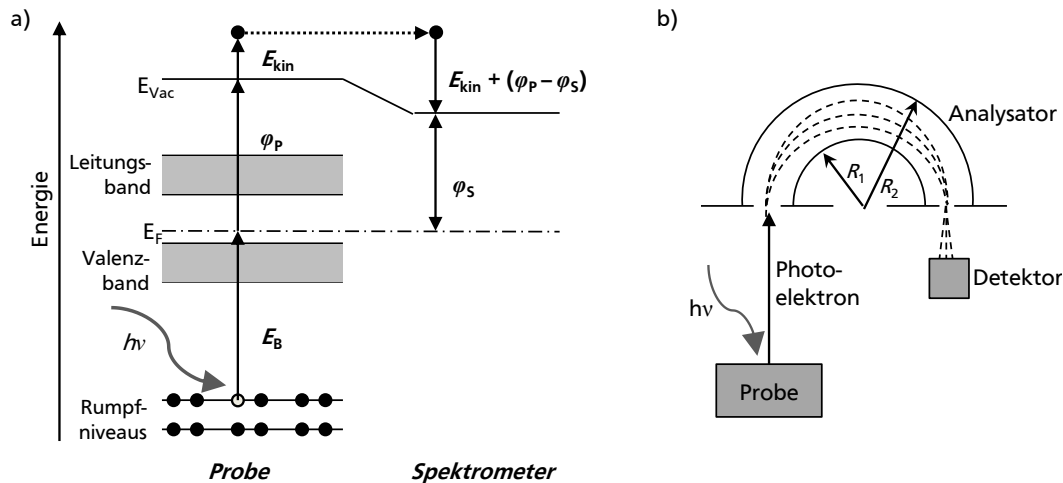


Abbildung 5.2.: a) Energiediagramm für eine Halbleiterprobe die leitend mit dem Spektrometer verbunden ist. b) Schematischer Aufbau eines Photoelektronenspektrometers.

benatom bestimmt und somit Rückschlüsse auf die Elemente in der Probe und ihre Bindungszustände ermöglicht werden.

Unter Berücksichtigung, dass beim photoelektrischen Effekt die gesamte Energie des Photons durch einen elastischen Streuprozess auf das Elektron übertragen wird, kann der Zusammenhang zwischen der Energie der Anregungsstrahlung $h\nu$, der Bindungsenergie des Elektrons E_B , der kinetischen Energie des Elektrons E_{kin} und der Austrittsarbeit der Probe φ_P mit Gleichung (5.2) beschrieben werden.

$$h\nu = E_B + \varphi_P + E_{kin} \quad (5.2)$$

Da die Probe und das Spektrometer leitend miteinander verbunden sind, befinden sich ihre Fermienergie, wie in Abbildung 5.2 gezeigt, bei der gleichen Energie. Durch die Austrittsarbeit des Spektrometers φ_S ergibt sich damit die Potentialdifferenz $\varphi_P - \varphi_S$, die die Photoelektronen überwinden müssen. Durch Umstellen von Gleichung (5.2) und unter Berücksichtigung der Potentialdifferenz ergibt sich, dass die Bindungsenergie unabhängig von der Austrittsarbeit der Probe ist (siehe Gleichung (5.3)). Lediglich die Austrittsarbeit des Spektrometers muss mittels Messung einer metallischen Probe bestimmt werden.

$$E_B = h\nu - E_{kin} - \varphi_P + (\varphi_P - \varphi_S) = h\nu - E_{kin} - \varphi_S \quad (5.3)$$

Für die technische Umsetzung können unterschiedliche Strahlungsenergien für die Anregung eingesetzt werden. Aufgrund dieser wird in die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) und Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (engl.: *ultraviolet photoelectron spectroscopy*, UPS) unterschieden. Die Röntgenstrahlung mit Energien von 1 keV-5 keV kann durch eine Röntgenröhre erzeugt werden. Oftmals wird die Strahlung anschließend monochromatisiert und auch fokussiert. Für die UP-Spektroskopie werden oftmals Heliumgasentladungslampen eingesetzt und die HeI- oder HeII-Linie mit Anregungsenergien von 21,2 eV bzw. 40,8 eV für die Messung verwendet. Die durch den Photoeffekt herausgelösten Elektronen werden zunächst durch elektromagnetische Linsen gebündelt und durch ein sogenanntes Verzögerungspotential abgebremst, bevor sie in den Analysator eintreten. Als Analysator wird zumeist, wie in Abbildung 5.2 schematisch dargestellt, ein konzentrischer Hemisphären-Analysator verwendet [97]. Er besteht aus zwei

konzentrischen Halbkugeln mit den Radien R_1 und R_2 , deren äußere Halbkugel auf ein negatives Potential und deren innere Halbkugel auf ein positives Potential gegenüber der Grundplatte gelegt wird. Um den Analysator auf der Kreisbahn $R_0 = (R_1 + R_2)/2$ zu durchlaufen, muss das Photoelektron eine bestimmte kinetische Energie besitzen, die als Passenergie bezeichnet wird. Üblicherweise wird eine konstante Passenergie verwendet und das Verzögerungspotential durchgestimmt. Diese Betriebsart wird als „Constant Analyser Energy“-Modus oder kurz CAE-Modus bezeichnet. Da die Photoelektronen den Analysator mit verschiedenen Energien verlassen, werden mehrere Channeltrons, sogenannte Elektronenervielfacher, für die Detektion eingesetzt [97]. Um die Bewegung der Photoelektronen nicht durch Kollisionen mit Gasatomen zu beeinträchtigen, ist die Analyse der Probe in einer Vakuumkammer notwendig.

Charakteristika und Informationen eines PES-Spektrums

Die nach Gleichung (5.3) berechneten Bindungsenergien ermöglichen eine qualitative Elementanalyse der Probenoberfläche. Dabei gilt es zu berücksichtigen, dass die p-, d- und f-Rumpfniveau-Emissionen in Dubletts aufgespalten sind. Diese Aufspaltung wird durch die Wechselwirkung von Bahn- (l) und Spindrehimpuls (s) ungepaarter Elektronen hervorgerufen. Die Intensitätsverhältnisse der Dublett-zustände können mit dem Gesamtbahndrehimpuls bestimmt werden. Neben der Identifikation der Elemente können auch deren Oxidationsstufen bestimmt werden. Die Oxidation (Aufnahme von Elektronen) oder Reduktion (Abgabe von Elektronen) bewirkt eine Relaxation der Elektronenhülle des zurückbleibenden Ions und seiner Nachbarn und führt so zu einer Veränderung der Bindungsenergie, die auch als chemische Verschiebung bezeichnet wird.

Eine quantitative Elementanalyse durch XPS-Untersuchungen ist ebenfalls möglich. Hierzu werden die integralen Intensitäten, also die Flächen unter den Emissionslinien, betrachtet und, wie in Gleichung (5.4) angegeben, mit den entsprechenden tabellierten atomaren Empfindlichkeitsfaktoren S gewichtet. Dabei gilt es, zunächst den Untergrund von den Emissionslinien abzuziehen. Hierfür gibt es verschiedene Methoden basierend auf Polynom-, Stufen-, oder Energie-Verlust-Funktionen [99, 100, 101]. Die relative Genauigkeit der Stöchiometrien, die auf diese Weise ermittelt werden, liegt im Prozentbereich, während die absoluten Werte um bis zu 40 % (vergleiche CdS in Kapitel 11.1.1) abweichen können.

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_A}{S_A} \cdot \frac{S_B}{I_B} \quad (5.4)$$

Das Photoelektronenspektrum beinhaltet neben den Photoemissionslinien auch weitere Signale. Hierzu zählen beispielsweise Satelliten und Ghost Peaks, die durch verschiedene Effekte der Strahlungsquelle hervorgerufen werden, oder auch Plasmonenstrukturen, die durch Effekte der Probe entstehen. Auch Augerlinien treten im Spektrum auf. Augerelektronen entstehen bei einem strahlungsfreien Zerfall eines angeregten Zustands. Ihre kinetische Energie ist im Gegensatz zur der der Photoelektronen nicht von der Strahlungsenergie abhängig. Augerlinien können verwendet werden, um zwischen verschiedenen chemischen Spezies zu unterscheiden. Hierzu wird der Augerparameter α_{AP} nach Gleichung (5.5) aus der kinetischen Energie des Augerelektrons $E_{\text{Kin, Auger}}$ und der Bindungsenergie des Photoelektrons $E_{\text{Bin, Photoelektron}}$ bestimmt [102].

$$\alpha_{AP} = E_{\text{Kin, Auger}} + E_{\text{Bin, Photoelektron}} \quad (5.5)$$

Eine weitere Charakteristik eines PES-Spektrums ist die Sekundärelektronenkante. Sie entsteht durch inelastisch gestreute Elektronen und begrenzt das Spektrum auf Seite hoher Bindungsenergie. Mithilfe

der Sekundärelektronenkante kann die Austrittsarbeit einer Probe bestimmt werden. Hierfür wird zumeist UV-Strahlung anstelle von Röntgenstrahlung für die Anregung verwendet, da diese niederenergetische Strahlung zu einer höheren Oberflächensensitivität führt.

Die Schichtdicke dünner Filme kann ebenfalls aus XPS-Messungen mit Gleichung (5.6), dem Lambert-Beerschen Gesetz bestimmt werden [97]. Hierzu wird die Intensität I_{Substrat}^d einer Substratemissionslinie nach der Abscheidung des Films mit der des reinen Substrats I_{Substrat}^0 ins Verhältnis gesetzt. $\lambda(E)$ bezeichnet die mittlere freie Weglänge der Elektronen, also die Weglänge, die ein Elektron ohne Energieverlust zurücklegen kann. Diese Größe ist von der kinetischen Energie der Elektronen und der Matrix, in der sie sich bewegen, abhängig. Beträgt die Schichtdicke des Films 3λ , so werden 95 % des PES-Signals durch den Film erzeugt [97]. γ gibt den Abnahmewinkel des Analysators an.

$$\frac{I_{\text{Substrat}}^d}{I_{\text{Substrat}}^0} = \exp\left(-\frac{d}{\lambda(E) \cdot \sin(\gamma)}\right) \quad (5.6)$$

Bestimmung der Bandanpassung mittels Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie ermöglicht es die Bandanpassungen an Halbleiter|Halbleiter- als auch an Metall|Halbleiterkontakten zu bestimmen. Die Vorgehensweise ist dabei abhängig von den experimentellen Möglichkeiten und von der Herstellung und Stabilität der Probenmaterialien. Es besteht beispielsweise die Möglichkeit, ein Sputtertiefenprofil durchzuführen, bei dem die Adsorbatschicht schrittweise durch Ionenätzen abgetragen wird und nach jedem Schritt die PES-Messungen durchgeführt werden. Dies setzt jedoch voraus, dass die zu untersuchenden Materialien nicht durch das Ionenätzen verändert werden. Ist diese Voraussetzung erfüllt, ist diese Technik insbesondere von Interesse, wenn die Präparationskammer nicht mit der Analysekommer im Vakuum verbunden ist. Weiterhin ist es möglich, mehrere Proben mit unterschiedlichen Adsorbatschichtdicken auf dem Substrat vorzubereiten und diese nacheinander zu messen. Die in dieser Arbeit verwendete dritte Möglichkeit besteht darin, das Adsorbat sukzessive auf dem Substrat abzuscheiden und nach jedem Schritt PES-Messungen vorzunehmen. Für diese Vorgehensweise sollte jedoch ein integriertes Vakuumsystem zur Verfügung stehen, bei dem der Transfer zwischen Depositionskammer und Photoelektronenspektroskopie-Kammer möglich ist, ohne das Vakuum zu verlassen.

Allen Herangehensweisen gemein ist die photoelektronenspektroskopische Untersuchung des reinen Substrats und des reinen Adsorbats sowie von unterschiedlich dicken Adsorbatschichten auf dem Substrat. Abbildung 5.3 zeigt die XP- und UP-Spektren und das daraus resultierende Banddiagramm eines Halbleiter|Halbleiter-Kontakts mit den relevanten Materialparametern. Die Bestimmung bzw. Berechnung dieser Materialparameter wird im Folgenden erläutert:

- Die Austrittsarbeit φ der Halbleiter wird aus dem UP-Spektrum bestimmt. Hierzu wird die Lage der Sekundärelektronenkante E_{SEK} ermittelt und von der Anregungsenergie $h\nu$ der HeI-Linie subtrahiert:

$$\varphi = h\nu(\text{He I}) - E_{\text{SEK}} = 21,22 \text{ eV} - E_{\text{SEK}}. \quad (5.7)$$

- Die Lage des Fermi-niveaus ($E_{\text{VBM}} - E_{\text{F}}$) im Halbleiter wird aus dem XP-Detailspektrum des Valenzbandes bestimmt.

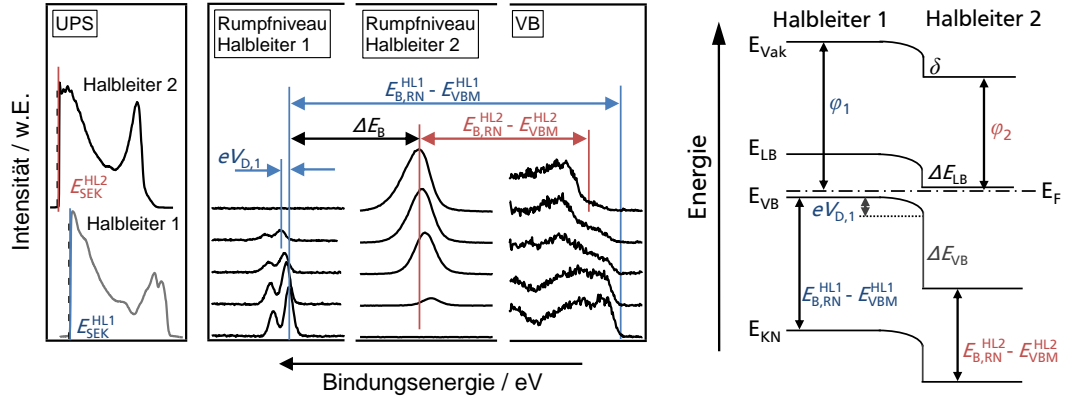


Abbildung 5.3.: Beispielhafte UP- und XP-Spektren eines Grenzflächenexperiments bei dem der Halbleiter 2 auf den Halbleiter 1 abgeschieden wird und das sich daraus ergebende Energiebanddiagramm des Kontakts Halbleiter1 | Halbleiter2.

- Die Bindungsenergien der Rumpfniveaus $E_{B,RN}$ werden aus den entsprechenden XP-Spektren erhalten. Bei symmetrischen Linien kann das Maximum verwendet werden, während bei Überlappen mehrerer Linien eine mathematische Anpassung zur Ermittlung der Bindungsenergien sinnvoll ist.
- Elektronenaffinitäten χ und Ionisierungsenergien I_p der Halbleiter werden mit Hilfe der gemessenen Austrittsarbeit, der Energiedifferenz $E_{VBM} - E_F$ und dem Literaturwert für die Bandlücke E_G berechnet.

$$\chi = \varphi + (E_{VBM} - E_F) - E_G \quad (5.8)$$

$$I = \varphi + (E_{VBM} - E_F) \quad (5.9)$$

- Der materialspezifische energetische Abstand der Rumpfniveau-Emissionslinien zum Valenzbandmaximum ($E_{B,RN} - E_{VBM}$) wird aus den XP-Spektren der reinen Materialien ermittelt.
- Der Valenzbandoffset kann durch die Verschiebung der Rumpfniveaus von Substrat (Halbleiter 1) und Adsorbat (Halbleiter 2) nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$\Delta E_{VB} = \left[(E_{B,RN}^{HL1} - E_{VBM}^{HL1}) - (E_{B,RN}^{HL2} - E_{VBM}^{HL2}) \right] - \Delta E_B, \quad (5.10)$$

mit ΔE_B als Abstand zwischen dem Rumpfniveau des Halbleiter 1 und dem Rumpfniveau des Halbleiter 2. Mithilfe der Bandlücken der Halbleiter, dem Valenzbandoffset und den Bandverbiegungen kann zudem der Leitungsbandoffset ΔE_{LB} bestimmt werden.

- Die Bandverbiegung eV_D der Halbleiter, die infolge der Kontaktbildung entsteht, wird aus der Entwicklung der Rumpfniveau-Bindungsenergie ermittelt. Falls eine Bandverbiegung im Substrat auftritt, wird eine parallele Verschiebung der Substrat- und Adsorbatemissionslinien beobachtet. Bei einer Bandverbiegung in der Adsorbatschicht, tritt lediglich eine Verschiebung der Bindungsenergien der Adsorbatemissionslinien auf.
- Der Dipol δ ergibt sich aus der Differenz der Austrittsarbeiten unter Berücksichtigung der Bandverbiegung.

5.2.2 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (engl.: *X-ray diffraction*, XRD) ist eine Standardmethode zur zerstörungsfreien Aufklärung der Struktur kondensierter kristalliner Materie [103]. Hierbei wird die Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt. Da die Wellenlänge der Röntgenstrahlung im Bereich eines Atomabstandes liegt (0,1 – 0,3 nm), können Beugungserscheinungen beobachtet werden. Diese können, unter der Annahme, dass die Strahlung an den Netzebenen reflektiert wird und bei einem Gangunterschied von einem ganzzahligen Vielfachen n der Wellenlänge λ konstruktiv interferiert, mit dem Braggschen Gesetz in Gleichung (5.11) beschrieben werden. Für jede Netzebene hkl kann bei Kenntnis der Elementarzelle der Netzebenenabstand und somit der Beugungswinkel bestimmt werden.

$$2d\sin\Theta = n\lambda \quad (5.11)$$

Die Intensität der Reflexe wird von einer Reihe von Faktoren beeinflusst (Gleichung (5.12)). Hierzu gehört die Primärintensität I_0 , der Geometriefaktor G , die Absorption A , der Strukturfaktor $|F_{hkl}|^2$, der Flächenhäufigkeitsfaktor H , der Lorentz-Polarisationsfaktor LP , der Temperaturfaktor T und die Extinktion E .

$$I_{hkl} = K \cdot I_0 \cdot H \cdot LP \cdot G \cdot A \cdot E \cdot T \cdot |F_{hkl}|^2 \quad (5.12)$$

In der Röntgenbeugung wird üblicherweise zwischen der Einkristall- und der Pulverbeugung unterschieden. Für die Untersuchung von Einkristallen werden Vierkreisdiffraktometer in Eulerwiegengeometrie oder Kappa-Achsengeometrie verwendet, um alle zugänglichen Reflexpositionen einstellen und detektieren zu können. Im Fall der Beugung an Pulvern ist es aufgrund der statistischen Verteilung der Kristallite nicht notwendig, die Probe in allen Raumrichtungen drehen zu können. Daher werden Zweikreisdiffraktometer in Transmission (Debye-Scherrer) oder in Reflexion (Bragg-Brentano) verwendet, wobei sich die Probe oft zusätzlich rotieren lässt, um die Orientierungsstatistik zu verbessern. Aus den Reflexlagen im Diffraktogramm kann die Zellmetrik bestimmt werden. Das Reflexprofil (Halbwertsbreite) kann mit den Methoden von Scherrer, Warren-Averbach und Williamson-Hall zur Bestimmung der Kristallitgröße verwendet werden [104].

Bei der Röntgenbeugung an polykristallinen Schichten mit Vorzugsorientierung können wie bei einer Pulverprobe mehrere Ebenen einer Ebenenschar gleichzeitig in Reflexionsstellung stehen. Durch die Textur sind die Intensitäten einiger Reflexe im Vergleich zu Pulverproben jedoch unverhältnismäßig hoch. Aus den Intensitäten aller vorkommenden Reflexe I_{hkl} der polykristallinen Schicht kann unter Kenntnis der Reflexintensitäten $I_{0,hkl}$ eines Pulvers mit statistischer Kristallorientierung der Texturkoeffizient C_i nach Gleichung (5.13) berechnet werden [105].

$$C_i = \frac{\frac{I_{hkl}}{I_{0,hkl}}}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{I_{h_i k_i l_i}}{I_{0,h_i k_i l_i}}} \quad (5.13)$$

Je nach Dicke der zu untersuchenden Schicht kann jedoch aufgrund der hohen Eindringtiefe das Substrat ebenfalls zu Reflexen im Diffraktogramm führen. Um eine hohe Oberflächensensitivität zu erreichen, können Messungen unter streifendem Einfall (engl.: *grazing incidence*, GI) durchgeführt werden [105]. Jedoch gehen hierbei Informationen über die Textur verloren.

5.2.3 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie ist eine Methode zur Darstellung der Oberflächenmorphologie von Objekten [106, 107]. Hierzu wird ein hochenergetischer Elektronenstrahl in einem kontrollierten Muster über die Probe geführt und die durch Wechselwirkung mit der Probe ausgesandten Signale ausgewertet. Der Elektronenstrahl wird mit einer Elektronenkanone erzeugt, die auf dem Prinzip der thermischen Emission (Wolfram-Haarnadelkathode, Lanthanhexaborid-Kristallelektrode) oder der Feldemission (Feldemissionskathode) beruht. Mit einem elektromagnetischen Linsensystem wird der Primärstrahl auf die Probenoberfläche fokussiert und abgelenkt. Wie bei Glaslinsen treten auch bei elektromagnetischen Linsen Fehler auf, die die Auflösung des Elektronenmikroskops begrenzen. Hierzu zählt der Astigmatismus, ein Fehler der Linsensymmetrie, die sphärische Apperaption und die chromatische Apperaption.

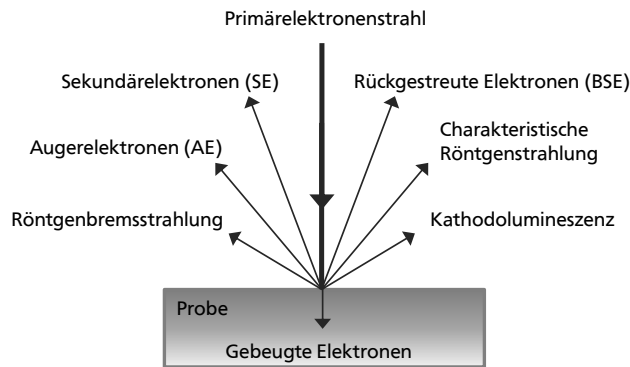


Abbildung 5.4.: Darstellung der Wechselwirkungsarten zwischen Primärelektronenstrahl und Probe durch elastische und inelastische Streuung.

Die einfallenden Primärelektronen bewirken eine Vielzahl von elastischen und unelastischen Wechselwirkungen mit dem Kern und den Elektronen der Probenatome (siehe Abbildung 5.4). Die durch elastische Streuung an Atomkernen nur sehr wenig Energie verlierenden Primärelektronen werden als rückgestreute Elektronen (engl.: *back scattered electrons*, BSE) bezeichnet. Der Anteil der rückgestreuten Elektronen ist umso größer, je höher die Ordnungszahl der Probenatome ist [106, 108]. Somit ist es möglich, eine ordnungszahlspezifische Abbildung der Probenoberfläche zu erhalten. Inelastische Stöße der Primärelektronen mit den Probenatomen können dagegen zum Herausschlagen von Elektronen aus Valenzorbitalen führen. Diese werden als Sekundärelektronen bezeichnet und besitzen Energien unterhalb von 50 eV [106]. Obwohl sie im gesamten Wechselwirkungsvolumen erzeugt werden, können aufgrund ihrer geringen kinetischen Energie nur Sekundärelektronen aus oberflächennahen Bereichen (< 10 nm Tiefe, [106]) die Probe verlassen. Sekundärelektronen ermöglichen somit die Abbildung der Probenoberfläche. Auch eine Ionisation der Probenatome durch Herausschlagen von Elektronen aus den inneren Orbitalen kann stattfinden. Der angeregte Zustand kann entweder durch Aussenden eines Röntgenquants oder eines Augerelektrons zerfallen. Durch die energie- oder wellenlängenabhängige Detektion der elementspezifischen Röntgenquanten kann eine quantitative und qualitative Elementaranalyse vorgenommen werden. Hierzu muss jedoch eine Korrektur des unspezifischen Hintergrunds, dem sogenannten Bremsspektrum, verursacht durch die inelastische Streuung der Primärelektronen an Probenatomen, vorgenommen werden. Der Wechselwirkungsbereich wird aufgrund seiner Form häufig als birnenförmig beschrieben. Das Rasterelektronenmikroskop besitzt ei-

ne hohe Schärfentiefe, eine hohe Auflösung und damit einen extrem breiten Vergrößerungsbereich (10x-10000x)

Teil II.

Experimentelle Durchführung



6 Apparatives

In diesem Kapitel werden die technischen Aufbauten beschrieben, die für die Präparation der dünnen Schichten verwendet wurden. Zunächst werden dazu die Vakuum-Clustertools vorgestellt, an denen die Arbeiten durchgeführt wurden. Anschließend werden die für die thermische Verdampfung des Absorbermaterials verwendeten Vakuumkammern näher beschrieben.

6.1 Darmstädter integrierte Ultrahochvakuumsysteme

Die Darmstädter integrierten Systeme sind Ultrahochvakuum-Clustertools, die mehrere Präparationskammern über eine zentrale Verteilerkammer miteinander sowie mit einem Photoelektronenspektrometer verknüpfen. Durch Ventile und entsprechende Transfersysteme können die Proben, ohne das Vakuum zu verlassen, von Kammer zu Kammer transferiert werden. Dies ermöglicht die Bestimmung von chemischen und physikalischen Eigenschaften frisch präparierter Schichten sowie die Bestimmung der Bandanpassung zwischen zwei Materialien, wie in Abschnitt 5.2.1 beschrieben. Die Experimente in dieser Arbeit wurden am Darmstädter Integrierten System für Materialforschung (DAISY-MAT) sowie am Darmstädter Integrierten System für Solarzellenforschung (DAISY-SOL) durchgeführt. In Abbildung 6.1 ist der schematische Aufbau beider Systeme gezeigt.

Am DAISY-MAT wurde die eigens für die thermische Verdampfung der Absorbermaterialien SnS und Cu_xS aufgebaute Vakuumkammer, die in Abschnitt 6.2 näher beschrieben wird, angeschlossen. Neben dieser befinden sich drei weitere Vakuumkammern an der Verteilerkammer, die für die Abscheidung von Metallen, TCOs und Perowskiten mittels Magnetronsputtern eingesetzt werden. Zudem ist eine Kammer für Atomic Layer Deposition (ALD) und eine Kammer für die Abscheidung organischer Materialien am System installiert. Das Photoelektronenspektrometer PHI 5700 der Firma *Physical Electronics* ist für XPS- und UPS-Untersuchungen geeignet. Als Photonenquellen dienen hierfür eine Dualanoden-Röntgenröhre (Al K- und Mg K-Strahlung), eine Aluminium-Röntgenröhre mit einem

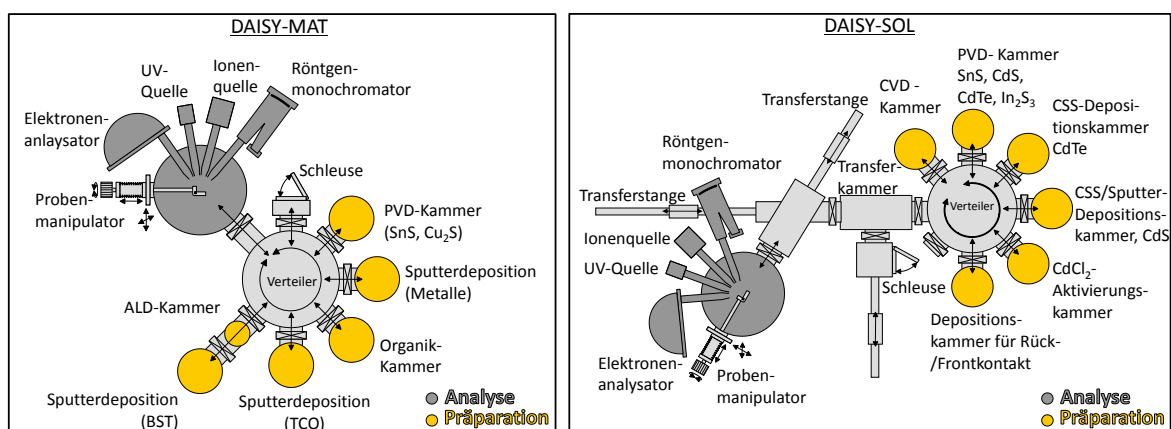


Abbildung 6.1.: Schematische Darstellung der integrierten Systeme DAISY-MAT (links) und DAISY-SOL (rechts). Die Depositions- und Analysekammern sind über die zentrale Verteilerkammer miteinander verbunden.

Monochromator (Al $K\alpha$ -Strahlung) für die XP- sowie eine Helium-Gasentladungslampe für die UP-Spektroskopie.

Der Großteil der Experimente wurde jedoch am DAISY-SOL durchgeführt, das für die Herstellung und Analyse von CdTe-Dünnschichtsolarzellen vorgesehen ist. Daher befinden sich, wie in Abbildung 6.1 ersichtlich, am System UHV-Kammern für die Abscheidung von CdTe mittels close space sublimation (CSS) und von CdS mittels CSS und Magnetronspattern. In einer weiteren Kammer können Rück- und Frontkontaktmaterialien mittels Magnetronspattern oder thermischem Verdampfen präpariert werden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit der in-situ Aktivierung der CdTe-Solarzellen mit $CdCl_2$ in einer weiteren Vakuumkammer. Für die Charakterisierung der dünnen Schichten ist ein Photoelektronenspektrometer der Marke VG Escalab 250, mit den gleichen Photonenquellen wie am PHI 5700, vorhanden. Ausschlaggebend für den Systemwechsel vom DAISY-MAT zum DAISY-SOL war die Tatsache, dass das SnS in der Vakuumkammer zur Verunreinigung der ebenfalls dort hergestellten Cu_xS -Schichten führte. Daher wurde für die weitere Deposition der SnS-Schichten eine baugleiche, am DAISY-SOL vorhandene PVD-Kammer verwendet, die vorher für die Verdampfung von CdS und CdTe eingesetzt wurde.

6.2 Vakuumkammern für die thermische Verdampfung

Für die thermische Verdampfung von Solarzellen-Absorbermaterialien wurde eine Ultrahochvakuum-Kammer (im Folgenden als PVD-Kammer bezeichnet) aufgebaut. Hierzu wurde ein bereits in der Arbeitsgruppe vorhandener Kammerkorpus durch Quarzglasperlenstrahlen (*CreaTec Fischer & Co. GmbH*) gereinigt und zu einer Depositionskammer vervollständigt. Die einzelnen Komponenten sind in der schematischen Zeichnung der Vakuumkammer in Abbildung 6.2 gezeigt und sollen im Folgenden näher betrachtet werden.

Als Verdampfungsquellen wurden kommerzielle Single-Filament Effusionszellen des Typs SFC-40-10-WK-SHM von *CreaTec Fischer & Co. GmbH* eingesetzt. Der Al_2O_3 -Tiegel dieser Effusionszelle kann über die gewickelten Heizdrähte elektrisch auf Temperaturen von bis zu $1400^\circ C$ erhitzt werden. Aufgrund der schwefelhaltigen Atmosphären wurden Tantal-Heizdrähte verwendet, da diese stabiler als

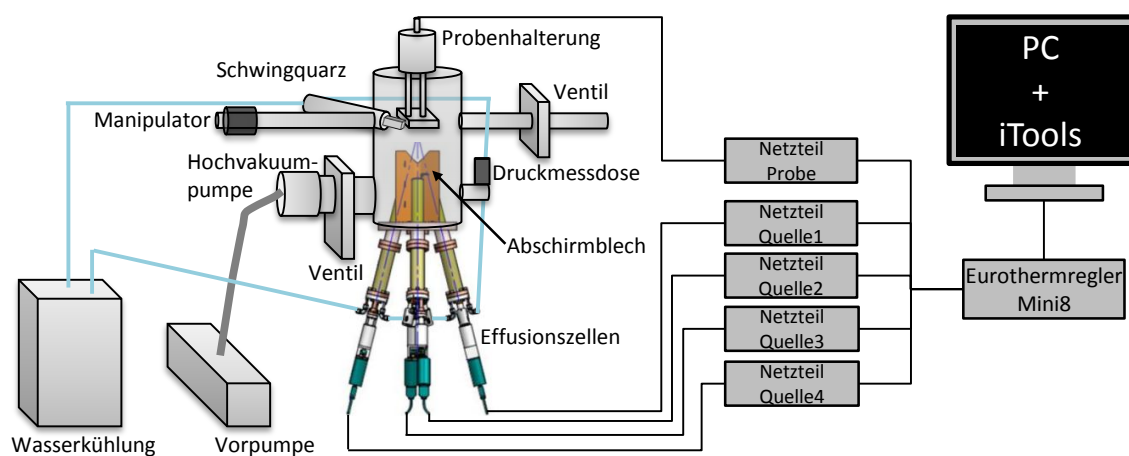


Abbildung 6.2.: Schematische Darstellung der Vakuumkammer für die thermische Verdampfung. Die Zeichnung der Effusionszellen, des Bodenflansch und des Abschirmblechs sind von *CreaTec Fischer & Co. GmbH* erstellt und freundlicherweise zur Verwendung genehmigt worden.

die häufiger verwendeten Wolframdrähte sind. Die Quellen wurden mit Labornetzgeräten des Typs EA-PS 3032-10 B der Firma *EA-Elektro-Automatik GmbH & Co. KG* betrieben. Die Temperaturregelung erfolgt dabei durch einen Eurotherm Regler Mini8 und ein Thermoelement des Typ C¹, das unterhalb des Tiegels angebracht ist. Die Effusionszellen sind zudem mit integrierter Wasserkühlung und automatischem, elektrisch gesteuertem Shutter ausgestattet. Um den Abstand zwischen Substrat und Tiegel variieren zu können, wurde die SnS-Effusionszelle auf einen Linearverschieber aufgesetzt, der Abstände von 50 mm bis 200 mm zwischen Substrat und Tiegel zulässt. Der Bodenflansch ermöglicht den gleichzeitigen Einbau von vier Effusionszellen in einem Winkel von 14° zur Senkrechten. Um eine Kontamination zwischen den Effusionszellen zu verhindern, wurde zur Abschirmung der Effusionszellen voneinander ein Blechkreuz am Bodenflansch befestigt. Sowohl die Effusionszellen, der Bodenflansch als auch das Abschirmblech wurden bei *CreaTec Fischer und Co. GmbH* bestellt. Auf diese Weise konnte sichergestellt werden, dass die Effusionszellen beim Einbau auf den gleichen Punkt – der späteren Probenposition – fokussiert sind.

Das Design der Probenhalterung und -heizung wurde weitestgehend von bereits bestehenden Bauplänen der Arbeitsgruppe abgeleitet. Halogenstabilampen (250 W) ermöglichen zusammen mit einem Reflektor, der die Strahlung auf die Probe zurückwirft, das Aufheizen des Substrates bis zu einer Temperatur von 400 °C. Die Temperaturkontrolle erfolgt indirekt über ein Thermoelement des Typ K², das mithilfe einer Schraube und Unterlegscheibe gegen die Unterseite der Probenhalterung gepresst wird. Die Korrelation zwischen der Temperatur auf der Probe und der Temperatur der Probenhalterung wurde durch eine Kalibration ermittelt. Hierzu wurde vorübergehend ein zweites Thermoelement eingebaut, das direkt auf der Oberfläche einer Testprobe befestigt wurde. Die Kalibrationsskurve ist im Anhang gezeigt. Die Probenhalterung verfügt zudem über einen Shutter vor der Probe. Dieser wird benötigt, um eine Ratenmessung unmittelbar vor oder nach der Deposition durchführen zu können, ohne das Substrat dabei zu beschichten.

Die Effusionszellen und die Probenheizung wurden durch einen Eurothermregler Mini8 mit der Software iTools von *Eurotherm* gesteuert. Dies ermöglicht die Vorgabe eines vollständig automatisch ablaufenden Depositionsprogramms, das sowohl die Temperatur des Substrats, die Temperatur des Tiegels einer bzw. mehrerer Effusionszellen sowie das Öffnen und Schließen beider Shutter regelt.

Die UHV-Kammer wurde zur Messung der Verdampfungsrate vor und nach der Abscheidung zudem mit einem Schwingquarz von *Inficon* und einem zugehörigem Anzeige- und Regelgerät (SQM-160) von *Sigma Instruments* ausgestattet. Der Schwingquarz ist auf einem Linearverschieber befestigt und kann bis zur Probenposition in die Kammer hinein gefahren und nach der Ratenmessung wieder in den Flansch zurückgezogen werden. Die Kühlung des Schwingquarz erfolgte über den Kühlkreislauf der Effusionszellen.

Um in der Vakuumkammer den für den PVD-Prozess nötigen Basisdruck von 10^{-9} mbar bis 10^{-8} mbar zu erreichen, wurde ein zweistufiges Pumpsystem verwendet. Als Vorvakuumpumpe wurde eine Drehschieberpumpe des Typs DUO5M von *Pfeiffer* eingesetzt, die den erforderlichen Ausstoßdruck für die Hochvakuumpumpe erzeugt. Als Hochvakuumpumpe wurde eine Turbomolekularpumpe des Typs Hi-Pace 300 von *Pfeiffer* verwendet. Die Druckkontrolle erfolgte mit einem Kaltkathoden-Transmitter des Typs IKR270 von *Pfeiffer*, der einen Messbereich von $5 \cdot 10^{-11}$ mbar bis $1 \cdot 10^{-2}$ mbar abdeckt.

Die PVD-Kammer am DAISY-SOL, die zu einem späteren Zeitpunkt für die SnS-Deposition eingesetzt wurde, besitzt einen baugleichen Kammerkorpus und die gleichen Komponenten wie sie in Abbildung

¹ W5%Re-W26%Re, Temperaturbereich 0 °C bis 2315 °C, geeignet bei reduzierenden Bedingungen [109]

² NiCr-Ni, Temperaturbereich -200 °C bis 1372 °C [109]

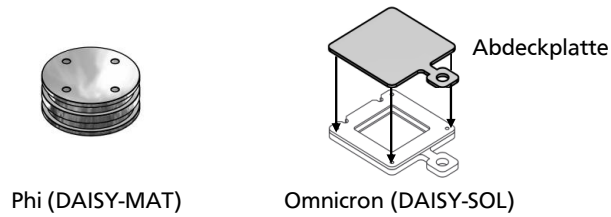


Abbildung 6.3.: Zeichnungen der Probenhalter am DAISY-SOL und DAISY-MAT (von Gabi Haindl)

6.2 gezeigt sind. Das Abschirmblech und der Bodenflansch wurden beispielsweise ebenfalls von *Crea-Tec Fischer & Co. GmbH* mit den gleichen Vorgaben angefertigt. Auch ein Schwingquarz von *Inficon* auf einem Linearverschieber ist integriert. Ebenfalls eingesetzt wurde ein zweistufiges Pumpsystem (TMU261 von *Pfeiffer*, D25E von *Trivac*) und eine Druckmessdose IKR270 von *Pfeiffer*.

Zwei Unterschiede zwischen den Kammern sind jedoch zu berücksichtigen. Die Kammer am DAISY-SOL besitzt keinen eingebauten Shutter vor der Probe, der von der Software gesteuert wird. Um trotzdem die Verdampfungsrate mit dem Schwingquarz unmittelbar vor der SnS-Abscheidung messen zu können, wurde ein Aufsteckblech auf den Schwingquarzkopf gesetzt. Dieses verhindert, dass während der Ratenkontrolle bereits eine Abscheidung auf dem Substrat stattfindet. Der zweite Unterschied betrifft die in Abbildung 6.3 gezeigten Probenhaltersysteme der beiden integrierten Systeme. Während die Phi-Halter am DAISY-MAT eine geschlossene Metallschicht besitzen, auf die das Substrat plan aufgeschraubt wird, werden am DAISY-SOL Omnicron-Probenhalter verwendet. Diese besitzen keine Rückplatte, da in einigen Kammern die Temperaturkontrolle der Schicht mit einem Pyrometer durch das Glassubstrat hindurch erfolgt. In der PVD-Kammer findet jedoch keine direkte Kontrolle der Substrattemperatur statt, sondern nur indirekt über die Temperatur der Probenhalterung. Dies hat zur Folge, dass beim Abscheiden der grau/schwarzen SnS-Schicht eine zusätzliche Absorption erfolgt, die die SnS-Schicht weiter aufheizt. Hierdurch ist eine verstärkte Reevaporation der SnS-Schicht möglich, die auch eine inhomogene Schichtdickenverteilung zur Folge haben kann. Aus diesem Grund wurde eine Abdeckplatte auf die Rückseite des Probenhalters gelegt. Die Auflagefläche beschränkt sich dabei auf die Halterung. Zwischen Substrat und der Abdeckplatte besteht ein Abstand von etwa 1 mm.

7 Schichtpräparation und -charakterisierung

In diesem Kapitel werden zunächst die Substrate vorgestellt, auf denen die Schichtabscheidung erfolgte. Anschließend werden die Präparationsparameter der verschiedenen Dünnschichtmaterialien, gegliedert nach ihrer Funktion in der SnS-Solarzelle, in Abschnitt 7.2 vorgestellt. Neben dem Absorbermaterial SnS wurde der Frontkontakt Indiumzinnoxid sowie verschiedene Pufferschichten und Rückkontakte mit den Methoden der thermischen Verdampfung und des Magnetronsputters hergestellt. Die Details der Dünnschichtcharakterisierung und ihrer Auswertung sind in Abschnitt 7.3 beschrieben. Abschließend wird in Abschnitt 7.4 der Aufbau für und die Vorgehensweise bei der Charakterisierung der Solarzellen durch Strom-Spannungs-Kennlinien und externen Quanteneffizienzmessungen behandelt.

7.1 Substrate und Substratreinigung

Für die Herstellung der Solarzellen und Analysen der Schichteigenschaften beim Aufbau der Solarzellen in Superstratkonfiguration wurden Glas-Substrate mit einem transparent leitfähigen Oxid (TCO) eingesetzt. Standardmäßig wurde hierfür als TCO ZnO:Al (AZO) eingesetzt. Zu Beginn wurde mit Glas|AZO-Substraten des *Fraunhofer Instituts für Schicht- und Oberflächentechnik (IST)* gearbeitet. Da diese nur in begrenzter Menge zur Verfügung standen, wurden ebenfalls kommerzielle AZO|ZnO-Substrate von *Schott AG* eingesetzt. Um zu untersuchen, ob der verwendete TCO-Frontkontakt einen signifikanten Einfluss auf die Kennwerte der SnS-Solarzelle hat, wurden zudem die kommerziellen TCO-Substrate fluordotiertes Zinnoxid (FTO), FTO mit SnO₂-Puffer sowie Indiumzinnoxid mit SnO₂-Puffer verwendet. In Tabelle 7.1 sind die verwendeten TCOs mit Angabe des Herstellers und der verfügbaren Spezifikationen aufgelistet. Sofern Substratsolarzellen präpariert wurden, wurden dagegen Glas|Mo-Substrate vom *Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB)* eingesetzt.

Alle Substrate wurden vor dem Einschleusen in die integrierten Systeme gereinigt. Die am DAISY-MAT eingesetzten Substrate wurden für 10 min in Aceton im Ultraschallbad behandelt, um sie von Fett und Staub zu befreien. Anschließend wurden die Proben nacheinander mit Aceton, Isopropanol, Ethanol und destilliertem Wasser abgespült und schließlich mit Stickstoff trocken geblasen, bevor sie in das Vakuumsystem eingeschleust wurden.

Am DAISY-SOL wurde aufgrund der am System vorhandenen Plasmaquelle eine andere Reinigungsprozedur verwendet. Die Substrate wurden zunächst mit einem haushaltsüblichen Spülmittel von

Tabelle 7.1.: Übersicht der verwendeten TCO-Substrate mit Angabe der Spezifikationen des jeweiligen Herstellers

TCO	Firma	Glassubstrat (Dicke)	R_{sh} [Ohm/sqr]	Transmission [%]
AZO	Fraunhofer ISE	Borosilikatglas (1,1 mm)	k.A.	k.A.
AZO	Schott AG	Borosilikatglas (3,3 mm)	<15	>80
ITO SnO ₂	ANTEC GmbH	k.A. (3,2 mm)	k.A.	k.A.
FTO (TEC15)	Pilkington	Natronkalkglas (3,0 mm)	12-14	82,0–84,5
FTO SnO ₂ (TEC15)	Pilkington	Natronkalkglas (3,0 mm)	k.A.	k.A.

Hand geputzt. Anschließend wurde die Spüllösung mit Trinkwasser und destilliertem Wasser abgewaschen und das Substrat mit Stickstoff trocken geblasen. Nach dem Einschleusen der Proben in das DAISY-SOL wurde zudem eine Plasmabehandlung mit Sauerstoff durchgeführt, um die Substratoberfläche von Adsorbaten, insbesondere Kohlenwasserstoffen, zu befreien. Hierzu wurde eine Plasma-Quelle (GemII Plasma Source) der *tectra GmbH* eingesetzt. Diese erzeugt mit Mikrowellenenergie ein Plasma. Um die Ladungsdichte und den Ionisationsgrad des Plasmas zu erhöhen, ist ein zusätzlicher magnetischer Quadrupol um die Entladungskammer platziert, der eine Synchronisation der Elektronen-Kreisfrequenz (Elektron-Cyclotron-Resonanzfrequenz (ECR)) bewirkt. Das sogenannte Anodengitter schließt das offene Ende der Plasmaquelle. Es reguliert die Energie der erzeugten Ionen durch Anlegen einer positiven Spannung. Die Extraktion der Ionen wird durch ein zweites Gitter, das Extraktionsgitter, durch Anlegen einer negativen Spannung ermöglicht. Folgende Parameter wurden standardmäßig für die Plasmareinigung mit Sauerstoff verwendet:

- Betriebsstrom: 50 mA
- Extraktionsspannung: -1 kV
- Ionenenergie: 0,5 kV
- Druck: $1 \cdot 10^{-4}$ mbar
- Abstand zwischen Plasmaquelle und Substrat: circa 100 mm
- Gasfluss: 1,7 sccm O₂.

7.2 Parameter der Schichtherstellungen

7.2.1 SnS-Absorberschicht

Wie beim Aufbau der PVD-Kammer beschrieben wurde, ist es möglich, eine vollautomatische SnS-Abscheidung durchzuführen. Hierzu wurden für das Substrat und den SnS-Tiegel in Segmente unterteilte Programme vorgegeben. In Abbildung 7.1 ist ein Beispiel eines typischen Depositionsprogramms mit geheiztem Substrat gezeigt.

Zunächst wurde die SnS-Effusionsquelle langsam auf 300 °C vorgeheizt. Im zweiten Segment erfolgte die weitere Erhöhung der Tiegeltemperatur auf die Abscheidetemperatur. Simultan wurde auch das Substrat, durch Vorgabe der entsprechenden Temperatur der Probenhalterung, auf die gewünsch-

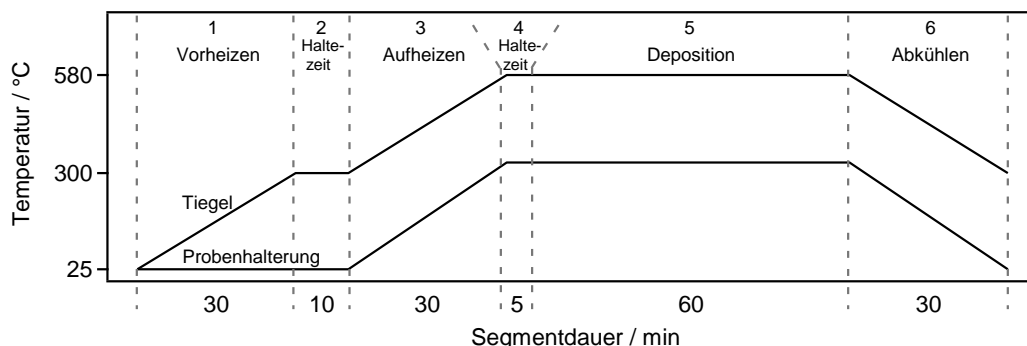


Abbildung 7.1.: Beispiel eines typischen Depositionsprogramms für die SnS-Abscheidung durch thermisches Verdampfen. Gezeigt ist das Temperaturprofil des Tiegels und der Probenhalterung, die mit der Substrattemperatur korreliert ist. Der Zusammenhang dieser beiden Temperaturen ist im Anhang gezeigt.

te Temperatur aufgeheizt. Nach Durchlaufen des Segments erfolgte ein fünfminütiger Halteschritt zur Stabilisierung der Temperaturen. Im Falle der Deposition am DAYSI-MAT wurde während dieses Halteschrittes bereits der Shutter des Tiegels geöffnet, um einen homogenen Dampfdruck in der PVD-Kammer einzustellen. Der Halteschritt wurde zudem genutzt, um manuell die Verdampfungsrate mit dem Schwingquarz, der hierfür an die Probenposition verfahren wurde, zu bestimmen. Anschließend wurde das Segment der Abscheidung gestartet, in dem am DAISY-MAT der Probenshutter und am DAISY-SOL der Shutter der Effusionszelle automatisch geöffnet wurde. Mit Beendigung des Segments wurden alle Shutter wieder geschlossen und so die Deposition beendet. Im letzten Segment erfolgte die Abkühlung von Substrat und Tiegel.

Theoretisch wäre mit dem verwendeten Aufbau eine Variation der Substrattemperatur zwischen RT und 400 °C möglich gewesen. Praktisch konnte dieser Bereich aufgrund der starken Reevaporation des SnS bei höheren Substrattemperaturen nicht ausgenutzt werden. Die maximale Temperatur bei der noch eine SnS-Deposition möglich ist, ist zudem vom integrierten Vakuumsystem abhängig. Am DAISY-MAT konnte eine maximale Substrattemperatur von 250 °C verwendet werden, während am DAISY-SOL nur 175 °C möglich waren. Aufgrund der ähnlichen Morphologie ist es jedoch wahrscheinlich, dass dieser Temperaturunterschied auf nicht exakte Temperaturkalibrationen zurückzuführen ist. Bei den Experimenten werden dennoch die den Temperaturkalibrationen entsprechenden Werte angegeben.

Die Tiegeltemperatur wurde in Abhängigkeit des verwendeten Tiegels zwischen 580 °C und 740 °C gewählt. Die Optimierung der Tiegelgeometrie für die SnS-Abscheidung sowie die verwendeten Tiegeltemperaturen werden in Kapitel 8.1 behandelt. Die verwendeten SnS-Ausgangsmaterialien und ihr Einfluss auf das thermische Verdampfen wird in Kapitel 8.2 vorgestellt.

7.2.2 Frontkontakt

Indiumzinnoxid (ITO) wurde als Frontkontakt für die Präparation der SnS-Solarzellen in Substratkonfiguration eingesetzt. Die Herstellung der ITO-Schicht erfolgte dabei am DAISY-SOL durch Radiofrequenz-Magnetronspattern eines In₂O₃:10 % Sn-Target (99,99 %; Kurt J. Lesker). Um unmittelbar bei der Herstellung des Frontkontaktes die Strukturierung der Probe in mehrere Solarzellen zu ermöglichen, wurde eine Maske mit je drei 2x2 mm, 3x3 mm und 4x4 mm Aussparungen auf die Probe gelegt. Zur Untersuchung der Bandanpassung zwischen SnS und ITO wurde bereits vor der Fertigung der ersten Solarzellen am DAISY-SOL ein Grenzflächenexperiment am DAISY-MAT durchgeführt. Hierfür wurde ebenfalls ein In₂O₃:10 % Sn-Target eingesetzt. Die Prozessparameter der am DAISY-MAT und DAISY-SOL hergestellten ITO-Schichten sind in Tabelle 7.2 gegenübergestellt. Die Targets wur-

Tabelle 7.2.: Parameter für die Herstellung der ITO-Frontkontakte am DAISY-MAT und -SOL mittels RF-Magnetronspattern.

Parameter	DAISY-MAT	DAISY-SOL
Leistung [W]	25	25
Druck [mbar]	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Substrattemperatur	RT	RT-100 °C
Argonfluss [sccm]	6,6	2,4
Abstand Target – Probe [mm]	100	75

den vor jeder Schichtabscheidung ca. 5 min bis 30 min konditioniert, bevor der Shutter manuell für die Deposition geöffnet wurde.

7.2.3 Pufferschichten

Indiumsulfid-Schichtherstellung

Die In_2S_3 -Pufferschichten wurden durch thermisches Verdampfen der Verbindung in der PVD-Kammer des DAISY-SOL hergestellt. Hierfür wurde wie beim SnS eine Effusionszelle von *CreaTec Fischer & Co. GmbH* verwendet, deren zylindrischer Al_2O_3 -Tiegel mit In_2S_3 -Pulver von *Alfa Aesar* (Reinheit 99,999 %, Metal basis) befüllt wurde. Von den veränderbaren Prozessparametern bei der Abscheidung wurde lediglich die Substrattemperatur variiert (RT, 100 °C, 200 °C), während der Abstand zwischen Tiegel und Substrat konstant 150 mm betrug. Das In_2S_3 -Pulver wurde auf eine Depositionstemperatur von 700 °C bis 720 °C erhitzt, die zu Verdampfungsraten von 15 nm/min bis 25 nm/min führte. Der Kammerdruck während der Abscheidung betrug $1 \cdot 10^{-7}$ mbar. Die In_2S_3 -Abscheidung erfolgte, ausgenommen der Ratenmessung mit dem Schwingquarz, durch ein vollautomatisches Programm. Ein Beispiel eines typischen Depositionsprogramms ist in Abbildung 7.2 gezeigt. Die Depositionszeit wurde in Abhängigkeit der aktuellen Verdampfungsrates und der gewünschten Schichtdicke zwischen 7 min und 20 min gewählt.

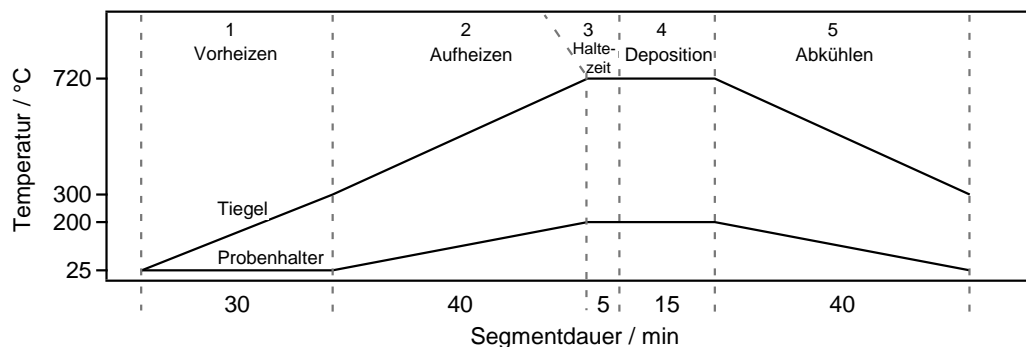


Abbildung 7.2.: Beispiel eines typischen Depositionsprogramms für die In_2S_3 -Abscheidung am DAISY-SOL. Gezeigt ist das Temperaturprofil des Tiegels und der Probenhalterung, die mit der Substrattemperatur korreliert ist (siehe Anhang).

Cadmiumsulfid- und Cadmiumoxysulfid-Schichtherstellung

Die CdS- und CdO_xS_y -Schichten wurden durch Radiofrequenz-Magnetronspuiten am DAISY-SOL hergestellt. Die verwendeten CdS-Targets wurden von *Testbourne Ltd.* mit einer Reinheit von 99,99 % bezogen. In Tabelle 7.3 sind die Prozessparameter für die Deposition von CdS und CdO_xS_y für den Einsatz in SnS-Superstratsolarzellen angegeben. Für das Erreichen und Stabilisieren der Substrattemperatur bei der CdS-Deposition wurden 10 min vorgesehen. Bei der Präparation der CdS-Schichten für die Substratsolarzellen wurde das CdS bei RT auf die SnS-Schicht abgeschieden, um eine Reevaporation des SnS zu verhindern. Die weiteren Depositionsparameter wurden wie beim Sputtern bei höherer Temperatur verwendet. Je nach Vorbehandlung des Targets wurde dieses vor Beginn der Deposition für 5 min bis 40 min konditioniert.

Tabelle 7.3.: Parameter für die Herstellung der CdS und CdO_xS_y-Pufferschichten mittels RF-Magnetron-sputtern

Parameter	CdS	CdO _x S _y
Leistung [W]	16	16
Druck [mbar]	5·10 ⁻³	5·10 ⁻³
Substrattemperatur	110 °C	RT
Prozessgase	Ar	10 % O ₂ , 90 % Ar
Gasfluss [sccm]	10	20
Abstand Target – Probe [mm]	70	70

7.2.4 Rückkontakte

Gold-Schichtherstellung

Für die Herstellung der Gold-Rückkontakte der Solarzellen in Superstrat- und Substratkonfiguration wurde ein kommerzieller Sputter-Coater der Firma *Balzars* verwendet. Das Gold-Target wurde mit einem Strom von 30 mA betrieben bei einem Druck von 1·10⁻² mbar. Die Depositionszeit von 250 s führte zu einer Schichtdicke von etwa 200 nm. Für die Substratsolarzellen wurde die Au-Schicht flächendeckend auf das Glas|Mo-Substrat vom *HZB* aufgebracht, da Gold eine schlechte Haftung auf Glas besitzt. Im Falle der Superstratsolarzellen wurde zumeist die Unterteilung der Proben in mehrere Solarzellen durch Verwendung von Masken beim Au-Sputterprozess realisiert. Für einige Proben wurde auch eine Strukturierung durch Ritzen der Probe vorgenommen. Hierfür wurde die Probe in eine Matrize mit Führungskernen für das Schneidwerkzeug mit Skalpellklinge eingespannt.

Für das Grenzflächenexperiment zur Bestimmung der Bandanpassung zwischen SnS und Au wurde ein Au-Target in die Sputterkammer am DAISY-SOL eingebaut. Für den DC-Prozess wurde durch eine Leistung von 10 W ebenfalls ein Strom von 30 mA eingestellt. Der Abstand zwischen Substrat und Target betrug 75 mm. Mit einem Argon-Fluss von 2,5 sccm und einem halb geschlossenen Plattenventil wurde ein Prozessdruck von 5,8·10⁻³ mbar eingestellt.

Kupfersulfid-Schichtherstellung

Kupfersulfid wurde wie SnS in der PVD-Kammer am DAISY-MAT präpariert. Für die thermische Verdampfung wurde Cu₂S-Pulver der Firma *abcr GmbH & Co. KG* (Charge AB118750, Reinheit 99,5 %) eingesetzt. Der Abstand zwischen Substrat und Tiegel betrug 100 mm. Das Temperaturprofil der Cu₂S-

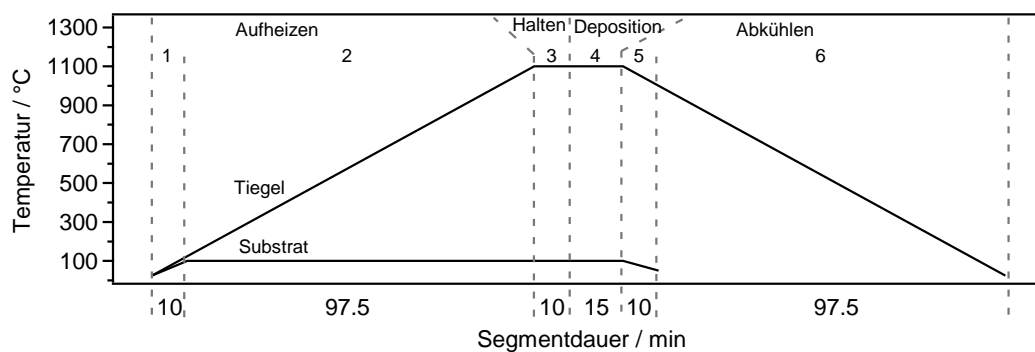


Abbildung 7.3.: Tiegel- und Substrattemperaturprofil für die Cu₂S-Deposition in der PVD-Kammer des DAISY-MAT. Die Substrattemperatur von 100 °C ist dabei identisch mit der Temperatur der Probenhalterung (vergleiche Temperaturkalibration im Anhang).

Abscheidung ist in Abbildung 7.3 gezeigt. Als Aufheiz- und Abkühlrate wurden 10 K/min gewählt. Höhere Raten sind nicht sinnvoll, da Cu_2S einen hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $208 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (283 K bis 373 K) bzw. von $80 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (393 K bis 598 K) [43] besitzt und somit die Gefahr besteht, dass der Al_2O_3 -Tiegel mit einem Ausdehnungskoeffizienten von nur $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (393 K bis 1273 K) [110] aufgrund thermischer Spannungen zerbricht. Das AZO|CdS|SnS-Substrat wurde auf eine Substrattemperatur von 100 °C erhitzt. Nach Erreichen der Tiegeltemperatur für die Deposition von 1100 °C wurde eine 10-minütige Haltezeit ausgeführt, bei der der Shutter des Tiegels geöffnet war. Aufgrund der niedrigen Verdampfungsrate von weniger als 1 nm/min wurde bei der Schichtpräparation für die Solarzellen eine Bedampfungszeit von 15 min für die Cu_xS -Deposition gewählt.

Molybdän-Schichtherstellung

Die Deposition von Molybdän zur Durchführung des Grenzflächenexperimentes SnS|Mo und Mo|SnS erfolgte durch DC-Magnetron Sputtern in der Sputterkammer des DAISY-SOL. Die Molybdäntargets wurde von Kurt J. Lesker (Reinheit 99,95 %) und Evochem bezogen. Die Depositionsparameter sind im Folgenden angegeben:

- Leistung: 25 W (30 mA)
- Druck: $6 \cdot 10^{-3}$ mbar
- Gasfluss: 2,5 sccm Ar
- Abstand Probe-Target: 90 mm.

Aufgrund der leichten Bildung von Molybdänoxid musste das metallische Target für zwei bis drei Stunden konditioniert werden, bevor sauerstofffreie Molybdänschichten hergestellt werden konnten.

7.3 Dünnschichtcharakterisierung

Photoelektronenspektroskopie

Die XPS- und UPS-Analysen erfolgten am DAISY-MAT mit einem PHI 5700 von Physical Electronics und am DAISY-SOL mit einem VG Escalab 250. Für die XP-Messungen wurden an beiden Systemen Al $K\alpha$ -Strahlung ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$) verwendet, die mit einer Aluminiumröhre und Einkristall-Monochromator erzeugt wurde. Die Linienbreite betrug hierdurch am DAISY-MAT circa 400 meV und am DAISY-SOL circa 350 meV. Der Analysator wurde im CAE-Modus betrieben (vergleiche Kapitel 5.2.1) und befindet sich am DAISY-MAT unter einem Winkel von $\gamma = 45^\circ$ zur Probenoberflächen-normalen, während dieser am DAISY-SOL senkrecht über der Probenoberfläche ($\gamma = 90^\circ$) steht. Die Messeinstellungen sind für beide Systeme in Tabelle 7.4 angegeben.

Die Kalibrierung und Auswertung der Messdaten erfolgte mit dem Programm Igor Pro¹. Nach dem Einlesen der Daten wurden die kinetischen Energien entsprechend Gleichung (5.3) in Bindungsenergien

¹ IGOR Pro, Version 4.0.9.0., herausgegeben von WaveMetrics, Inc.

Tabelle 7.4.: Übersicht der Messeinstellungen für die Detail- und Übersichtsspektren, die am DAISY-MAT und -SOL aufgenommen wurden.

System Spektrum	DAISY-MAT		DAISY-SOL	
	Übersicht	Detail	Übersicht	Detail
Schrittweite [eV]	0,8	0,05	0,5	0,05
Integrationszeit [ms]	100	50	50	50
Passenergie [eV]	187,85	2,85	50	10

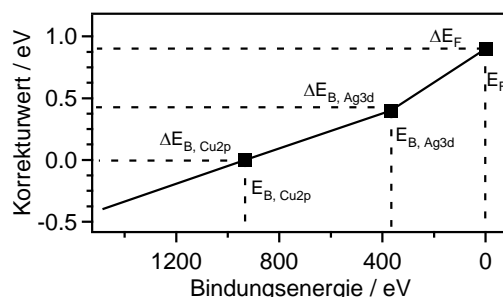


Abbildung 7.4.: Graphische Darstellung einer Kalibrationsmessung am DAISY-SOL, in der die Stauchung des Spektrums erkennbar ist. Zwischen den gemessenen Verschiebungen der Metallreferenzen wurde eine lineare Regression angenommen. Die Detailspektren wurden dann um den zum Mittelwert ihrer Bindungsenergieskala gehörenden Korrekturwert berichtigt.

umgerechnet. Zur Kalibration der XPS-Daten wurde am DAISY-MAT die Bindungsenergie der $3d_{5/2}$ -Emissionslinie und die Lage des Fermi-niveaus einer Silberprobe bestimmt. Da die Verschiebung beider Werte im Vergleich zu den Literaturwerten von 368,27 eV [111] bzw. 0 eV stets gleich groß war, wurden alle Spektren um diesen Wert korrigiert. Am DAISY-SOL wurde neben einer Verschiebung häufig auch eine Stauchung oder Streckung beobachtet. Daher wurde ein weiterer Kalibrationspunkt durch die Bestimmung der Bindungsenergie der $Cu2p_{3/2}$ -Emissionslinie (932,67 eV [111]) hinzugenommen. Für die Korrektur der gemessenen Detailspektren wurde zwischen den gemessenen Verschiebungen der Metallreferenzen eine lineare Regression angenommen und die Verschiebung für den Mittelwert des Spektrums berechnet und ausgeführt. Abbildung 7.4 zeigt eine typische Verschiebungen der Bindungsenergien gegenüber den Literaturdaten.

Zur Auswertung der Bindungsenergien und integralen Intensitäten der gemessenen Emissionslinien wurde der Untergrund nach der Shirley- bzw. Tougaard-Methode abgezogen [100, 101]. Bei symmetrischen Linienformen wurde das Maximum der Emissionslinie als Bindungsenergie verwendet. Sofern sich verschiedene Komponenten überlagerten, wurde eine mathematische Anpassung mit Gauß-Lorentz-förmigen Linien vorgenommen. Für die Berechnung von Stöchiometrien wurde Gleichung (5.4) verwendet mit atomaren Empfindlichkeitsfaktoren von Moulder aus [111] für Messungen am DAISY-MAT und von Wagner aus [112] für Messungen am DAISY-SOL (siehe Anhang). Die Schichtdickenberechnung nach Gleichung (5.6) erfordert mittlere freie Weglängen, die mit dem Programm $impfwin^2$ berechnet wurden.

Für die Aufnahme der UP-Spektren wurde an beiden Systemen die HeI-Linie einer Heliumgasentladungslampe verwendet. Die angelegte Bias-Spannung betrug am DAISY-SOL 6 V und am DAISY-MAT 1,5 V. Die Kalibration der UP-Spektren erfolgte durch Messung und Bestimmung der Lage der Fermi-energie einer Silberprobe.

Rasterelektronenmikroskopie

Das hochauflösende Rasterelektronenmikroskop Philips XL 30 FEG wurde zur Analyse der Morphologie eingesetzt. Sofern leitfähige Schichten untersucht wurden, war keine Vorbehandlung der Proben notwendig. Bei der Messung der CdO_xS_y -Schichten wurden diese mit ca. 10 nm Gold im Sputter-Coater beschichtet, um einer elektrostatischen Aufladung vorzubeugen. Zur Aufnahme der Querschnittsbilder an Bruchkanten wurden die Proben ebenfalls unter 45° mit 10 nm Gold beschichtet.

² NIST electron inelastic mean free path database, Version 1.1, herausgegeben vom National Institute for Standards and Technology, USA.

Zudem wurde bei allen Proben Silberleitlack verwendet, um zwischen der Schicht und dem Aluminiumprobenhalter einen leitfähigen Pfad sicherzustellen. Die Bilder wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 12 kV durch Detektion der Sekundärelektronen aufgenommen. Zur Bestimmung von Korngrößen wurde das Programm Lince³ verwendet.

Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktogramme wurden an einem Zweikreisdiffraktometer des Typs Seifert XRD 3003 PTS-3 aufgenommen. Die Messungen wurden in Bregg-Brentano-Geometrie mit monochromatisierter Cu $K\alpha$ -Strahlung durchgeführt. Hierfür wurde die Röntgenröhre mit 40 kV und 40 mA betrieben. Die θ - 2θ -Scans zur Ermittlung der bevorzugten Wachstumsrichtung wurden mit Schrittweiten von $0,04^\circ$ und einer Integrationszeit von 4 s ausgeführt. Für alle Diffraktogramme wurde eine Untergrundkorrektur vorgenommen, um die Berechnung der Texturkoeffizienten nach Gleichung (5.13), für die die integrale Intensität der Reflexe benötigt wird, zu ermöglichen. Die Messungen im streifenden Einfall, die für die Bestimmung der in der Schicht vorhandenen Phasen durchgeführt wurden, wurden mit gleicher Schrittweite von $0,04^\circ$, jedoch einer geringeren Integrationszeit von 0,03 s vorgenommen. Als Messbereich wurde für alle Messungen $20^\circ < 2\theta < 100^\circ$ gewählt.

UV-VIS-Spektroskopie

Die Transmissionsspektren wurden an einem UV/VIS/NIR-Spektrometer (Perkin Elmer, Lambda 900) aufgenommen, das mit einer Deuterium- und einer Xenonlampe betrieben wird. Die Wellenlänge wurde von 300 nm bis 2000 nm variiert. Vor den Messungen wurde ein Nullabgleich mithilfe eines entsprechenden Substrats durchgeführt, sodass die Spektren nur die Anteile der relevanten Schicht angeben. Aus der Transmission T , dem Verhältnis der eingestrahlten Intensität I_0 zur transmittierten Intensität I , konnte mithilfe des Lambert-Beerschen-Gesetzes der Absorptionskoeffizient α unter Berücksichtigung der Schichtdicke d berechnet werden:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha d} \longleftrightarrow \alpha = -d \cdot \log(T) \quad (7.1)$$

Bei entsprechender Auftragung $(\alpha E)^2$ für direkte Halbleiter und $(\alpha E)^{1/2}$ für indirekte Halbleiter über der Energie kann durch eine Extrapolation des linearen Bereichs die Bandlücke bestimmt werden.

Raman-Spektroskopie

Die Raman-Messungen wurden durchgeführt, um zu überprüfen, ob Fremdphasen vorhanden sind, deren Existenz mit den XRD-Messungen nicht ausgeschlossen werden konnten. Hierzu wurde ein Horiba HR800 micro-Raman Spektrometer (Horiba Jobin Yvon, Bensheim, Germany) mit einem He-Neon Laser (Wellenlänge 632,817 nm) verwendet. Für jede Messung wurden 4 Scans á 120 s ausgeführt. Dabei wurde ein D2-Filter und ein 50 LWD (engl.: *long working distance*) Objektiv für die Messungen eingesetzt. Vor jeder Probenmessung wurde eine Kalibrationsmessung an einer Siliziumprobe durchgeführt und das Spektrum um die Abweichung von der bei 521 cm^{-1} liegenden Bande korrigiert.

Profilometermessung

Das Profilometer DektakXT von Bruker wurde zur Bestimmung der Schichtdicke verwendet. Hierzu wurde ein Linienscan in einem Winkel von 90° vom Substrat auf die Schicht ausgeführt. Durch Wiederholung der Messung an jeder Kante einer Probe, also an vier Stellen, wurde eine mittlere Schichtdicke berechnet. Zudem wurden die Schichten auch auf ihre Rauheit untersucht. Hierzu

³ Lince Linear Intercept, Version 2.31, herausgegeben von TU Darmstadt Materialwissenschaft Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe

wurde ein Linienscan über die gesamte Probe ausgeführt und mit dem Mess- und Analyseprogramm Vision64⁴ ausgewertet. Das Primärprofil wurde hierzu durch eine robuste Gaußsche Regression und einer Bandpassfilterung in das Rauheitsprofil und Wellenprofil zerlegt. Der kurzwellige Cutoff λ_s und der langwellige Cutoff λ_c wurden nach DIN EN ISO 4288 [113] und DIN EN ISO 3274 [114] ausgewählt. Aus dem Rauheitsprofil wurden dann die Rauheitsparameter extrahiert.

7.4 Solarzellencharakterisierung

Strom-Spannungs-Kennlinie

Die Messung der Strom-Spannungs-Charakteristik einer Solarzelle ermöglicht, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, die Extraktion wichtiger Kennwerte der Solarzelle. Hierzu wurde die Solarzelle über Kontaktspitzen am Front- und Rückkontakt kontaktiert. Mit einem Keithley SourceMeter 2400 wurde eine Spannung angelegt und über einen Bereich von -1 V bis 1,2 V in 0,01 V-Schritten variiert. Gleichzeitig wurde bei jeder eingestellten Spannung der durch die Solarzelle fließende Strom gemessen. Die Steuerung erfolgte über einen Messrechner. Für jede Probe wurde an einer Solarzelle eine Dunkelkennlinie aufgenommen, bevor die Hellkennlinie jeder einzelnen Solarzelle gemessen wurde. Da der Photostrom vom Beleuchtungsspektrum und der Beleuchtungsintensität abhängig ist, werden Solarzellen, um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten, unter dem normierten AM1,5G Spektrum⁵ [115] gemessen. Der in dieser Arbeit verwendete Solarsimulator Typ 81150 der Firma LOT-Oriel nutzt zur Erzeugung dieses Spektrums eine 300 W Xenon-Lampe und einen optischen AM1,5G Filter. Die Schemazeichnung des verwendeten Solarsimulators ist in Abbildung 7.5 dargestellt. Wie A. Decker in seiner Dissertation [116] beschrieb, zeigt das so erzeugte Spektrum jedoch deutliche Abweichungen zum AM1,5G-Spektrum. Insbesondere im kurzwelligen sichtbaren Bereich ist die Lichtintensität geringer als im Normspektrum. Vergleiche mit Ergebnissen anderer Forschungsgruppen sind daher nur begrenzt möglich, während ein Vergleich der in dieser Arbeit hergestellten Solarzellen untereinander ohne Bedenken durchgeführt werden kann.

Für die temperaturabhängige Bestimmung der Solarzellenkennwerte wurde die Solarzelle in einen speziellen Halter eingebaut. In diesem liegt die Probe auf einem Messingblock auf, der resistiv über

⁴ Vision64, Version 5.4, herausgegeben von Bruker Corp.

⁵ AM – air mass; 1,5 – 1,5facher Weg durch die Atmosphäre, G – globales Spektrum

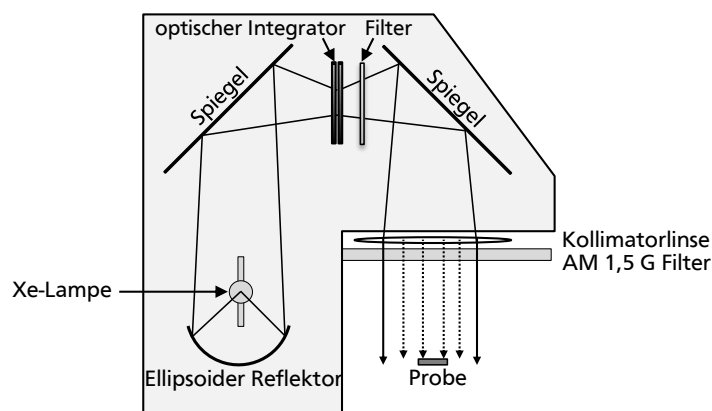


Abbildung 7.5.: Schematischer Aufbau des Solarsimulators (nach [117]). Die durch die Xe-Bogenlampe erzeugte Strahlung wird durch ein Linsen- und Spiegelsystem als paralleler Lichtstrahl auf die Probe gelenkt. Durch Filter wird zudem ein AM1,5G-ähnliches Spektrum erzeugt.

einen Eurotherm-Controller geheizt wird. Die Temperaturkontrolle erfolgte mit einem Thermoelement, dass auf der SnS-Schicht nahe der aktiven Solarzellenfläche befestigt wurde. Die Temperatur wurde in 5 °C bis 10 °C Schritten bis maximal 100 °C erhöht. Das Aufheizen auf die neue Temperatur dauerte ca. 5 min, nach weiteren 2 min wurde der Shutter des Solarsimulators geöffnet und die Hellkennlinie der Solarzelle aufgenommen.

Externe Quanteneffizienz

Der für die Arbeit genutzte Quanteneffizienz-Messplatz wurde von Sebastian Siol (Messaufbau) und Andreas Decker (Messsoftware) aufgebaut und ist in Abbildung 7.6 schematisch dargestellt. Das mit einer stabilisierten Halogenlampe erzeugte Licht wird mit einem Chopper mit einer Frequenz von 37 Hz moduliert und anschließend mit einem Gittermonochromator monochromatisiert. Reflexe höherer Ordnung können mit einem im Strahlengang befindlichen Filtrerrad unterdrückt werden. Ein Linsensystem fokussiert anschließend den Lichtstrahl auf die zu untersuchende Solarzelle. Ein Strahlteiler kurz vor der Solarzelle lenkt einen Teil des Lichtstrahls auf eine Referenzprobe (Silizium-Diode) und ermöglicht die gleichzeitige Messung der Probe und der Referenz. Hierdurch wird bei verkürzter Messzeit die Messgenauigkeit verbessert. Der Strahlteiler lässt jedoch in Abhängigkeit der Wellenlänge unterschiedliche Lichtanteile zur Referenz und Probe durchtreten. Um die reflektierten und transmittierten Anteile des Lichtstrahls bei jeder Wellenlänge zu ermitteln, wurde vor der Messung der Probe eine zweite Referenz, dessen spektrale Empfindlichkeit bekannt ist, an der Probenposition eingebaut und gemessen. Das Messsignal bei der EQE-Messung ist der Kurzschlussstrom der Solarzelle bzw. der Referenz, die mit Vorverstärkern Typ 1211 von Ithaco verstärkt und mit Lock-In-Verstärkern Typ 5105 von Signal Recovery gemessen werden. Die Lock-In-Verstärker sind gleichzeitig mit dem Chopper verbunden, so dass ein höheres Signal zu Rausch Verhältnis erhalten wird. Die Messwerte werden schließlich am Messrechner mit einem LabView-Programm weiterverarbeitet, so dass direkt die EQE-Werte und die integrale Kurzschlussstromdichte der Solarzelle erhalten werden.

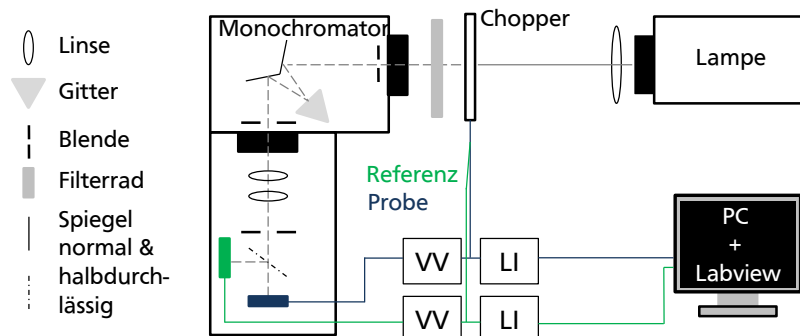


Abbildung 7.6.: Schematischer Aufbau des EQE-Messplatzes (nach [116]). Das Licht der Halogenlampe wird mit einem Chopper moduliert, anschließend monochromatisiert, und mit einem Linsensystem und Strahlteiler auf Referenz und Probe fokussiert. Die Photoströme werden mit Vorverstärkern (VV) vergrößert und mit Lock-In-Verstärkern (LI) gemessen. Am PC werden mit einem Labview-Programm die EQE und die integrale Kurzschlussstromdichte berechnet.

Teil III.

Ergebnisteil



8 Optimierung der SnS-Schichten

In diesem Kapitel liegt der Fokus auf der Optimierung der SnS-Schichten hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, Morphologie und Homogenität der Schichtdicke. Neben der Tiegeltemperatur, der Substrattemperatur und dem Abstand zwischen Tiegel und Substrat können auch das SnS-Ausgangsmaterial und die Tiegelgeometrie die Eigenschaften der SnS-Schicht beeinflussen. In Abschnitt 8.1 wird daher zunächst die schrittweise Veränderung der Tiegelgeometrie, die zur Optimierung der SnS-Schicht aber auch zur Verringerung des Reinigungsaufwands vorgenommen wurde, vorgestellt. Die verschiedenen SnS-Ausgangspulver und ihr Einfluss auf die Herstellung stöchiometrischer Schichten werden in Abschnitt 8.2 besprochen. Anschließend werden die Auswirkungen der schon erwähnten Parameter Substrattemperatur, Tiegeltemperatur und der Abstand zwischen Substrat und Tiegel in den Abschnitten 8.3, 8.4 und 8.5 auf die SnS-Schichteigenschaften analysiert. Zur weiteren Optimierung der SnS-Schicht wurde zudem die thermische Behandlung von SnS-Schichten im Vakuum und in einer Stickstoffatmosphäre in Abschnitt 8.6 untersucht.

8.1 Tiegelgeometrie

Die thermische Verdampfung der Verbindung SnS erfolgte mit der in Abschnitt 6.2 vorgestellten Effusionszelle. Zunächst wurde ein zylindrischer keramischer Tiegel mit einem Knudsen-Aufsatz verwendet, der den Durchmesser der Tiegelöffnung von 1 cm auf 1 mm verringert. Mit dieser Geometrie ist eine präzise Kontrolle der Dampfrate sowie eine homogene Schichtdickenverteilung möglich. Abbildung 8.1 a) zeigt schematisch die Knudsenzelle und die damit verbundene Problematik. Unterhalb des Knudsenaufsatzes setzt sich bei jeder Abscheidung SnS ab, das nach ungefähr sechs Depositionen à 1 h eine Dicke von 0,5 cm erreichte. Eine Wiederbefüllung des Tiegels konnte erst nach Entfernen der Materialablagerung erfolgen. Da jedoch ein mechanisches Entfernen der Ablagerung nicht möglich war, muss der SnS-Pfropfen mit Salzsäure entfernt werden. Bevor nun erneut SnS in den Tiegel gefüllt werden kann, muss zudem ein Ausheizen des mit Säurerückständen kontaminierten Tiegels vorgenommen werden. Aufgrund der aufwändigen Reinigungsprozedur und der Problematik, dass sich die Tiegelöffnung während des Depositionsprozesses verschließen kann, wurde bei der nächsten Versuchsreihe auf den Knudsenaufsatz verzichtet.

Bei der Verwendung des in Abbildung 8.1 b) gezeigten reinen zylindrischen Tiegels mit einem Durchmesser der Tiegelöffnung von 1 cm wurde jedoch trotzdem die Ablagerung von SnS an den Tiegelwänden nahe der Oberfläche beobachtet. Ursächlich für diese Ablagerung ist demnach ein Temperaturgradient mit einer geringeren Temperatur im oberen Tiegelbereich. Da ein Nachrüsten der Effusionszelle zu einer sogenannten Hot-Lip-Zelle mit einer zusätzlichen Heizzone an der Tiegelöffnung nicht möglich war, wurde ein konischer Tiegel eingesetzt. Die abnehmende Wandstärke des Tiegels vom Boden zur Öffnung, wie in Abbildung 8.1 c) gezeigt, sollte sich vorteilhaft auf ein homogeneres Temperaturprofil auswirken. Dies bestätigte sich experimentell insofern, dass keine Ablagerungen im oberen Tiegelbereich mehr auftraten. Jedoch zeigte sich, dass die hergestellten SnS-Schichten keine homogene Schichtdicke aufwiesen. Herausgeschleuderte SnS-Partikel waren mit bloßem Auge auf den Proben sichtbar. Um die Schichtdickenhomogenität wieder zu gewährleisten, wurde, wie von Miles 2009 in

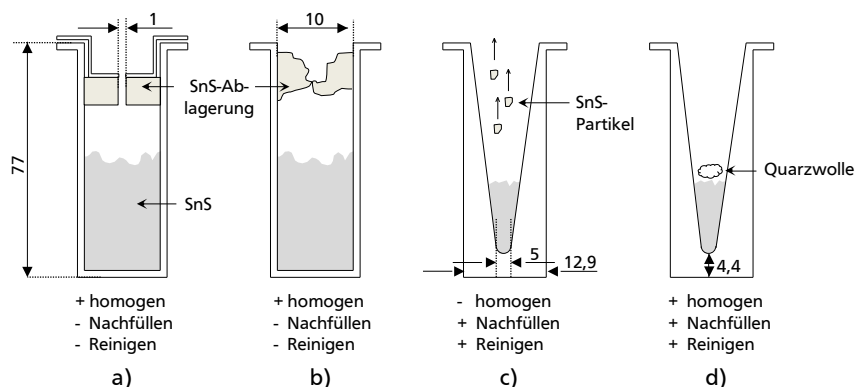


Abbildung 8.1.: Schematische Darstellung der verwendeten Tiegelgeometrien: a) zylindrischer Tiegel mit Knudsenaufsatz, b) zylindrischer Tiegel, c) konischer Tiegel, d) konischer Tiegel mit Quarzwolle auf dem SnS-Pulver. Die Vorteile (+) und Nachteile (-) hinsichtlich der Reinigung und Schichtdickenhomogenität sind für jeden Tiegel aufgeführt. Eingezeichnete Abmessungen sind in mm angegeben.

[60] berichtet, Quarzwolle auf das SnS-Pulver im Tiegel gelegt, um das Herausspritzen von unverdampften SnS-Material zu unterbinden.

Beim zuletzt verwendeten SnS-Granulat von *Testbourne* wurde allerdings auch im konischen Tiegel das Absetzen von Material und das Verschließen der Tiegelöffnung beobachtet. Die genaue Ursache hierfür konnte nicht geklärt werden. Durch die Verwendung der Quarzwolle konnte aber auch hier das Herausspritzen von unverdampftem SnS verringert werden.

Aufgrund der geänderten Tiegelgeometrie konnte bei gleicher Tiegeltemperatur jedoch nicht die gleiche Verdampfungsrate erzielt werden. Aus diesem Grund wurde die Tiegeltemperatur dementsprechend angepasst. Bei der zylindrischen Tiegelform mit Knudsenaufsatz wurde eine Tiegeltemperatur von 740 °C verwendet, um eine Rate von etwa 18 nm/min zu erhalten. Ohne den Knudsenaufsatz war für diese Rate eine Temperatur von 570 °C ausreichend. Bei der Verwendung des konischen Tiegels wurde am DAISY MAT 600 °C und am DAISY-SOL 580 °C verwendet.

8.2 SnS-Ausgangsmaterialien

Bei der SnS-Schichtabscheidung durch thermisches Verdampfen von SnS beeinflusst das verwendete SnS-Ausgangsmaterial das Verdampfungsverhalten und die Zusammensetzung der hergestellten SnS-Schichten. Ausschlaggebend ist dafür der Anteil an überschüssigem Schwefel im Ausgangsmaterial. In Tabelle 8.1 sind die verwendeten SnS-Materialien aufgeführt. Im Folgenden sollen die beobachteten Eigenschaften der einzelnen SnS-Ausgangsmaterialien beim Verdampfen näher beschrieben werden.

Zu Beginn der Arbeit wurde SnS-Pulver der Firma *abcr GmbH & Co. KG* für die Abscheidung der SnS-Schichten eingesetzt. Nach dem Befüllen des Tiegels mit neuem SnS-Pulver wurde beim Aufheizen der Quelle stets ein starker Anstieg des Drucks beobachtet, der nicht nur auf das Verdampfen von Kristallwasser zurückzuführen sein kann. Ab ca. 500 °C überstieg der Druck $1 \cdot 10^{-5}$ mbar, so dass die Temperatur zunächst gehalten wurde, bis sich der Druck wieder verringerte, um die Effusionsquellen nicht zu beschädigen. Bei der Tiegeltemperatur von 520 °C wurde zudem lediglich eine geringe Verdampfungsrate von 1,8 nm/min mit dem Schwingquarz gemessen. Die unter diesen Bedingungen hergestellten Schichten sind gelb, wie in Abbildung 8.2 gezeigt ist. Dies deutet darauf hin, dass keine SnS-Schichten, sondern SnS₂-Schichten hergestellt wurden. Die Charakterisierung dieser Proben

Tabelle 8.1.: Übersicht über die Herstellerangaben der verwendeten SnS-Ausgangsmaterialien sowie eines SnS₂-Pulvers

Pulver	Firma	Charge	Partikelgröße [mm]	Reinheit [%]
A	abcr GmbH & Co. KG	1159592	–	99,5
B	Alfa Aesar	D07W026	< 4,7	99,5
C	Alfa Aesar	E17X036	< 4,7	99,5
D	American Elements	2001594043-463	< 10	99,99
E	Testbourne Ltd	U30730-5	3-8	99,99
SnS ₂	Chemos	190795	–	–

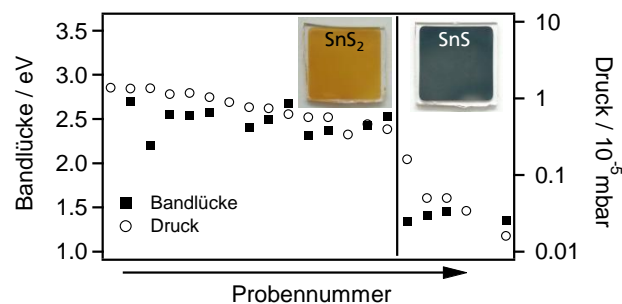


Abbildung 8.2.: Änderung der Bandlücke und des Depositionsdrucks mit zunehmender Probennummer nach einer Neubefüllung des Tiegels mit SnS-Pulver von *abcr GmbH & Co KG*. Zu Beginn wurden gelbe SnS₂-Schichten erhalten. Erst nach einer gewissen Heizzeit verringerte sich der Depositionsdruck und es konnten graue SnS-Schichten hergestellt werden.

mit XPS und Ramanspektroskopie bestätigten diese Vermutung. Die Transmissionsmessungen ergaben Bandlücken von 2,4 eV, die ebenfalls in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten von SnS₂ liegen (2,07 eV– 2,4 eV [80, 118, 119, 120, 121]). Die Veränderung der Bandlücke und Farbe der Schichten sowie des Depositionsdrucks mit steigender Probennummer sind in Abbildung 8.2 gezeigt. Mit zunehmender Probennummer und damit steigender Heizzeit verringert sich die Bandlücke sowie der Depositionsdruck. Nach Unterschreiten eines Depositionsdrucks von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar konnten schließlich schwarz-graue SnS-Schichten hergestellt werden. Es ist daher anzunehmen, dass das SnS-Pulver von *abcr* kein stöchiometrisches SnS ist, sondern Schwefel im Überschuss enthält, entweder als reinen Schwefel oder in Form von SnS₂ oder Sn₂S₃. Beim Verdampfen entstehen unabhängig von der vorliegenden Verbindung SnS(g) und S₂(g) (vergleiche Kapitel 4.1). Die Bildung von SnS₂ kann daher als Koevaporationsprozess des in der Gasphase vorliegenden SnS und S₂ betrachtet werden. Da Schwefel einen hohen Dampfdruck besitzt, erklärt dies auch den beobachteten Druckanstieg beim Aufheizen des Pulvers. Erst wenn der zusätzliche Schwefel im SnS-Pulver verdampft ist, sinkt der Druck in der Depositionskammer auf etwa $1 \cdot 10^{-7}$ mbar und es werden SnS-Schichten erhalten.

Als SnS-Pulver nachbestellt werden musste, erfolgte dies bei *Alfa Aesar* (Pulver B). Das SnS-Pulver war, wie das Pulver A von *abcr*, schwarz mit einer ähnlichen Partikelgröße. Beim Aufheizen des Pulvers erfolgte ebenfalls ein Druckanstieg, der nach ungefähr zweimaligen Aufheizen auf 400 °C für 4 h und einmaligen Aufheizen auf die Depositionstemperatur für 30 min zurückging. Bei der nachfolgenden Bestellung bei *Alfa Aesar* wurde ein Pulver neuer Charge geliefert (Pulver C), welches allerdings im Gegensatz zu den vorherigen Pulvern nicht dunkelgrau/schwarz, sondern ockerfarben war, wie Abbildung 8.3 b) zeigt. Im Vergleich mit dem SnS₂-Pulver der Firma Chemos in Bild 8.3 d) legt dies die Vermutung nahe, dass in diesem Pulver mehr Schwefel vorhanden ist. Dieser Eindruck bestätigte

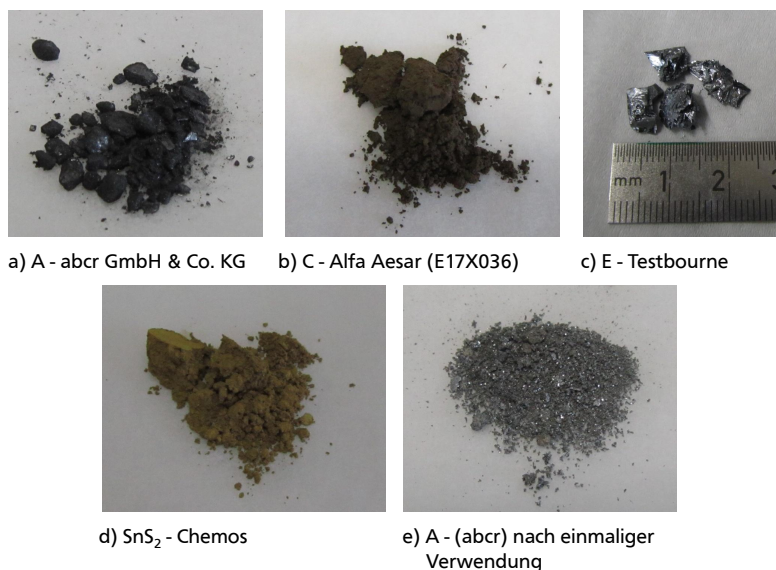


Abbildung 8.3.: Fotografien der SnS und SnS₂ Ausgangsmaterialien. Bild e) zeigt zudem das SnS-Pulver von Alfa Aesar der Charge D07W026 nach der Herstellung einiger SnS-Schichten.

sich beim thermischen Verdampfen des Pulvers. Der Basisdruck der Vakuumkammer verschlechterte sich deutlich und beim Aufheizen des Pulvers auf die Depositionstemperatur wurde trotz vorheriger Ausheizschritte ein Druckanstieg auf über $1 \cdot 10^{-6}$ mbar beobachtet. Mit dem Pulver dieser Charge war es weder möglich stöchiometrische SnS-Schichten noch funktionierende Solarzellen herzustellen.

Weder bei Alfa Aesar noch bei abcr GmbH & Co. KG konnte jedoch SnS-Pulver der vorherigen Chargen oder einer neuen Charge mit vergleichbaren Eigenschaften erhalten werden. Daher wurde bei Testbourne SnS-Granulat bestellt, das auch von anderen Arbeitsgruppen (z.B. [122]) eingesetzt wird. Die 3-8 mm großen Materialstücke in Abbildung 8.3 c) bewirkten beim Aufheizen ebenfalls einen Druckanstieg. Im Gegensatz zu den vorher verwendeten SnS-Pulvern genügt jedoch ein einmaliger Heizschritt von ca. 40 min bei 580 °C aus, um SnS₂-freie SnS-Schichten herstellen zu können. Der Schwefelüberschuss im SnS-Granulat ist somit deutlich geringer als in den SnS-Pulvern.

Zur Überprüfung der aus den Verdampfungseigenschaften geschlussfolgerten Schwefelgehalte wurden XPS-Messungen an den SnS-Pulvern durchgeführt. Zum Vergleich wurde auch ein SnS₂-Pulver von Chemos untersucht. Die S2p- und Sn3d_{5/2}-Emissionslinien in Abbildung 8.4 zeigen, dass für das SnS-Granulat von Testbourne und das SnS-Pulver von abcr GmbH & Co. KG Anteile von SnS gemessen wurden. Bei den übrigen Pulvern konnten nur SnO₂ und SnS₂ nachgewiesen werden. Der überschüssige Schwefel liegt somit nicht elementar, sondern gebunden im SnS₂ vor.

In Abbildung 8.5 ist der Zusammenhang zwischen dem Wirkungsgrad der gefertigten AZO|CdS|SnS|-Au-Solarzellen und dem für die SnS-Abscheidung verwendeten Ausgangsmaterial dargestellt. Angegeben ist dabei auch das integrierte Vakuumsystem, an dem die SnS-Schicht präpariert wurde, während die verwendeten Parameter bei der Schichtabscheidung unberücksichtigt bleiben. Es ist gut erkennbar, dass die Solarzellen, deren SnS-Schicht mit dem SnS-Pulver von Alfa Aesar der Charge E17X036 hergestellt wurden, sehr schlechte Wirkungsgrade zeigen. Weiterhin konnten nach dem Umzug vom DAISY-MAT ans DAISY-SOL die guten Kurzschlussstromdichten und damit die Wirkungsgrade von über 1 % mit dem Alfa Aesar Pulver der Charge D07W026 nicht mehr erreicht werden. Die EQE-Messungen zeigten Einbußen im Bereich für Photoelektronenenergien von 1,3 eV bis 2,4 eV (vergleiche Kapitel 11.1.4). Die Ursache hierfür konnte jedoch nicht abschließend geklärt werden. Vermutet wurde, dass

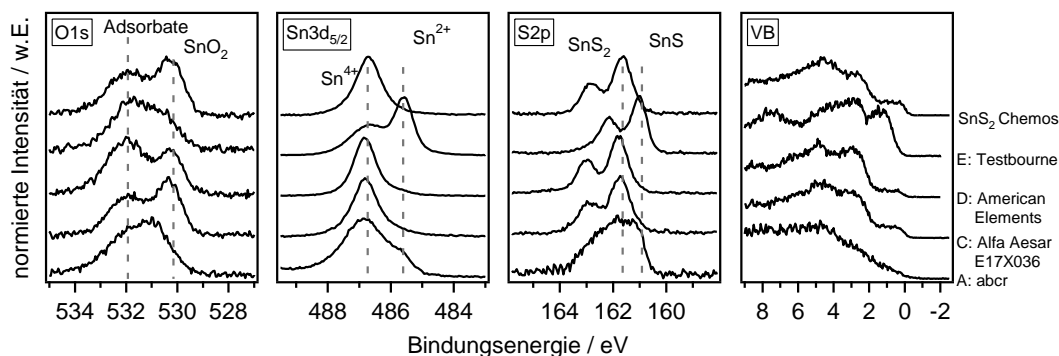


Abbildung 8.4.: XP-Detailspektren der O1s-, Sn3d_{5/2}- und S2p-Emissionslinien sowie die Valenzbandspektren der verschiedenen SnS- und SnS₂-Ausgangsmaterialien. Während bei den Pulvern A und E deutliche SnS-Anteile sichtbar sind, konnten bei den anderen Pulvern ausschließlich SnS₂ und SnO₂ nachgewiesen werden.

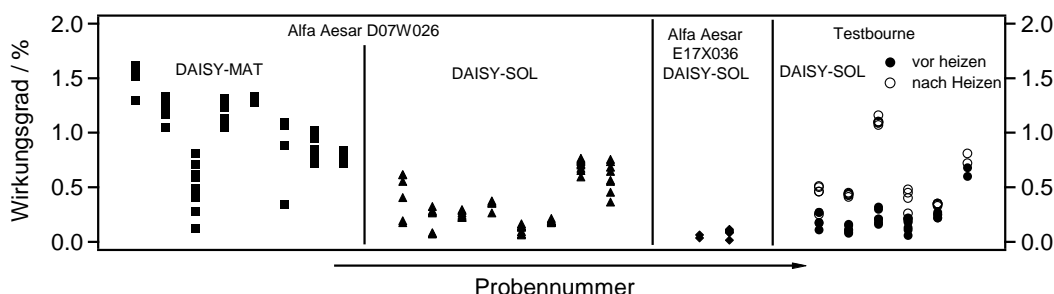


Abbildung 8.5.: Solarzellenwirkungsgrade als Funktion aufsteigender Probennummer unter Berücksichtigung des verwendeten SnS-Ausgangsmaterial (vergleiche Tabelle 8.1) sowie des integrierte System (DAISY-MAT/DAISY-SOL) an dem die SnS-Schicht hergestellt wurde.

andere Materialien, die in der PVD-Kammer am DAISY-MAT bzw. am DAISY-SOL verdampft wurden, in die SnS-Schicht in geringen Mengen eingebaut wurden und so die Morphologie oder die Dotierung beeinflussten. Hierfür konnte jedoch in den XPS- und REM-Untersuchungen kein Beweis gefunden werden. Auch die qualitative Elementanalyse mittels Sekundärionenmassenspektroskopie lieferte keinen Hinweis auf Cd oder Te in den Schichten vom DAISY-SOL bzw. Cu oder Na in den Schichten am DAISY-MAT.

8.3 Variation der Substrattemperatur

In dieser ersten Versuchsreihe wurde die Substrattemperatur während der SnS-Abscheidung variiert und die Auswirkungen auf die strukturellen und morphologischen Eigenschaften der SnS-Schicht untersucht. Als Substrate wurden mit AZO beschichtete 20x20 mm große Floatglas-Substrate vom Fraunhofer IST verwendet. Für die Verdampfung des SnS-Pulvers am DAISY MAT wurde der zylindrische Tiegel mit Knudsenaufsatz eingesetzt und eine Tiegeltemperatur von 740 °C verwendet. Die Substrattemperatur wurde in dem durch die Rahmenbedingungen begrenzten Temperaturbereich variiert. Die niedrigste Substrattemperatur von 60 °C wurde erzielt, in dem die Probe nicht geheizt wurde. Die anfängliche Proben temperatur von 25 °C erhöhte sich beim Heizen der SnS-Effusionsquelle im Verlauf der etwa einstündigen Deposition durch dessen Abwärme auf 60 °C. Die höchste Substrattemperatur, die für die Schichtabscheidung verwendet werden konnte, betrug 250 °C. Oberhalb dieser Temperatur

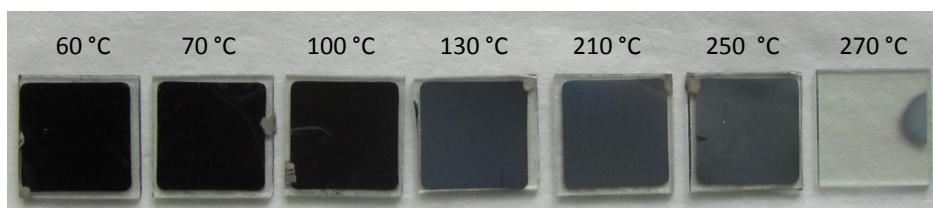


Abbildung 8.6.: Fotografien von SnS-Schichten, die bei Substrattemperaturen von 60 °C bis 270 °C auf AZO-Substraten (Fraunhofer IST) hergestellt wurden.

konnte durch die starke Reevaporation keine SnS-Schicht deponiert werden. In der Literatur finden sich auch Arbeiten bei denen höhere Substrattemperaturen verwendet wurden. Die Forschungsgruppe mit Devika et al. variierten die Substrattemperatur zwischen 30 °C und 300 °C [123]. Miles et al. berichteten dagegen sogar von Substrattemperaturen von 400 °C [60]. Aufgrund der sehr kurzen Abscheidedauern von 5 min für Schichtdicken von etwa 1 μm , muss von Miles et al. allerdings -auch wenn nicht explizit erwähnt- ein close space sublimation Prozess eingesetzt worden sein. Bei dieser Methode wird ein sehr geringer Abstand zwischen Substrat und Tiegel (<10 mm [124]) gewählt im Gegensatz zu Abständen von 50 bis 200 mm bei der konventionellen thermischen Verdampfung.

Fotografien der bei unterschiedlichen Substrattemperaturen präparierten SnS-Schichten sind in Abbildung 8.6 gezeigt. Proben, die mit einer Substrattemperatur kleiner gleich 100 °C hergestellt wurden, sind schwarz und besitzen eine schlechte Haftung, wodurch sie sehr leicht zerkratzt werden können. Oberhalb von 130 °C besitzen die SnS-Schichten eine graue Farbe mit einer besseren Haftung auf dem Substrat. Bei 270 °C wurde nur noch ein kleiner Teil des Substrates beschichtet. Dies kann auf eine inhomogene Temperaturverteilung infolge des nicht symmetrischen Reflektors zurückzuführen sein. Der Reflektor umschließt die Lampen zur Heizung des Substrats auf der einen Seite nicht vollständig, um die Ablage der Probe auf der Probenbühne zu ermöglichen. Daher kann auf dieser Seite der Probe eine geringere Temperatur vorherrschen, bei der ein SnS-Wachstum stattfindet. Die Farbänderung von schwarz zu grau mit zunehmender Temperatur könnte auf die Morphologie oder gegebenenfalls auf nanokristallines Sn in der Schicht zurückzuführen sein, wobei für letzteres mit keiner der verwendeten Charakterisierungsmethoden ein Indiz gefunden wurde.

Die Abscheidedauer wurde mit zunehmender Substrattemperatur erhöht, um vergleichbare Schichtdicken zu erhalten. Die mit dem Profilometer bestimmten mittleren Schichtdicken sind in Tabelle 8.2 angegeben. Ausgenommen der bei 60 °C hergestellten SnS-Schicht liegen die Schichtdicken im Bereich von 1500 nm \pm 200 nm. Neben der Schichtdickenmessung wurde am Profilometer auch jeweils ein Linienscan zur Ermittlung der Rauheit durchgeführt. Die SnS-Schichten, die bei 60 °C und 70 °C

Tabelle 8.2.: Aus Profilometermessungen bestimmte Rauheitsparameter sowie Schichtdicken d der bei unterschiedlichen Substrattemperaturen hergestellten SnS-Schichten auf AZO-Substraten.

	60 °C	70 °C	100 °C	140 °C	210 °C	250 °C
R_a [nm]	–	–	20	16	62	80
R_q [nm]	–	–	26	22	91	115
R_z [nm]	–	–	113	106	512	719
R_t [nm]	–	–	318	518	2287	1443
d [nm]	751 \pm 93	1660 \pm 186	1513 \pm 138	1302 \pm 97	1765 \pm 164	1546 \pm 197

präpariert wurden, zeigten eine sehr schlechte Haftung, so dass mit der Nadel des Profilometers trotz sehr geringer Kraftausübung die SnS-Schicht abgetragen wurde. Bei der 100 °C-Probe musste die Kraft von 3 mg auf 1 mg reduziert werden, um eine sinnvolle Messung durchzuführen. In Tabelle 8.2 sind die Rauheitskennwerte der SnS-Schichten, die bei Substrattemperaturen größer gleich 100 °C hergestellt wurden, angegeben. Der arithmetische Mittenrauwert R_a besitzt für die 100 °C und 140 °C Probe ähnliche Werte von 20 nm und 16 nm. Mit zunehmender Substrattemperatur erhöht sich dieser Wert deutlich bis auf 80 nm bei 250 °C. Gleiches Verhalten wird beim quadratischen Mittenrauwert R_q und der gemittelten Rautiefe R_z beobachtet. Bei geringen Substrattemperaturen finden keine oder wenig Diffusionsprozesse statt, so dass die Atome/Moleküle der Gasphase dort wo sie adsorbiert werden aufwachsen. Bei höherer Substrattemperatur hingegen können die adsorbierten Atome durch die thermische Energie auf der Substratoberfläche diffundieren. Dabei findet ein Wachstum entlang von Richtungen mit geringer Oberflächenenergie statt, so dass eine glatte bzw., wie hier beobachtet, eine rauere Oberfläche mit zunehmender Substrattemperatur entstehen kann [125].

Aus der mittleren Schichtdicke und der Depositionszeit konnte zudem die Wachstumsrate R berechnet werden. Diese ist in Abbildung 8.7 über der Substrattemperatur aufgetragen. Erwarten ließe sich zunächst eine konstante Rate, die bei hohen Substrattemperaturen durch die Reevaporation einbricht. Dieser Verlauf kann mit der Arrhenius-Gleichung

$$R = R_0 \cdot \exp(-E_a/k_B T_{\text{Substrat}}) \quad (8.1)$$

beschrieben werden [126], mit der Aktivierungsenergie E_a und der Konstante R_0 , wurde jedoch experimentell nicht beobachtet. Statt dessen findet zunächst eine Verdopplung der Wachstumsrate von 12 nm/min auf 24 nm/min statt. Anschließend sinkt die Wachstumsrate mit zunehmender Substrattemperatur kontinuierlich, bis bei 270 °C die Rate abrupt abfällt. Dieser Verlauf ist auf eine nicht konstante Verdampfungsrate, die unmittelbar vor den Abscheidungen mit einem Schwingquarz gemessen wurde und ebenfalls in Abbildung 8.7 gezeigt ist, zurückzuführen. Mit steigender Substrattemperatur ist eine Zunahme der Verdampfungsrate festzustellen. Da eine steigende Substrattemperatur in dieser Versuchsreihe einer steigenden Probennummer gleichzusetzen ist, wird diese Abhängigkeit auf die Änderung des Tiegelfüllstandes im Verlauf der Depositionen zurückgeführt. Mit abnehmender Tiegelfüllhöhe verringert sich der Austrittswinkel des SnS-Materials, wodurch eine höhere Verdampfungsrate auftritt. Aufgrund des Verlaufs der Wachstums- und Verdampfungsrate und der wenigen Datenpunkte ist es somit nicht möglich, die Aktivierungsenergie zu berechnen.

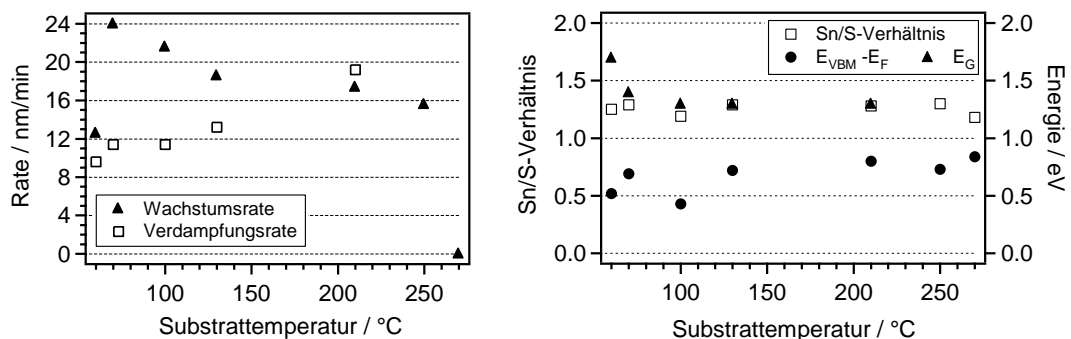


Abbildung 8.7.: Auftragung der aus der Schichtdicke bestimmten Wachstumsrate und der mit dem Schwingquarz gemessenen Verdampfungsrate über der Substrattemperatur (links). Abhängigkeit des Abstands Valenzbandmaximum-Ferminiveau $E_{\text{VBM}} - E_F$, der Bandlücke E_G und des Sn/S-Verhältnisses von der Substrattemperatur während der SnS-Schichtabscheidung auf AZO-Substraten (rechts).

Die bei unterschiedlicher Substrattemperatur hergestellten Proben wurden unmittelbar nach der Präparation und ohne das Vakuum zu verlassen durch XPS-Messungen charakterisiert. Aus den integralen Intensitäten der S_{2p} - und $Sn_{3d_{5/2}}$ -Emissionslinien wurde das Sn/S-Verhältnis berechnet, das in Abbildung 8.7 über der Substrattemperatur aufgetragen ist. Das Sn/S-Verhältnis schwankt im Bereich von 1,18 bis 1,3. Die Abweichung von 1 ist wahrscheinlich auf die verwendeten atomaren Empfindlichkeitsfaktoren zurückzuführen, da ähnliche Abweichungen auch für CdS in der Arbeitsgruppe beobachtet werden (vergleiche Abschnitt 11.1.1). EDX-Messungen an SnS-Schichten ergaben ein Sn/S-Verhältnis von 1 und bestätigen diese Vermutung. Entgegen den Arbeiten von Miles et al. [60] und Devika et al. [123] konnte in dieser Arbeit kein Zusammenhang zwischen dem Sn/S-Verhältnis und der Substrattemperatur beobachtet werden. Miles und Devika berichteten beide von einem Trend. Während Miles et al. mit EDX-Messungen eine Abnahme des Sn/S-Verhältnisses mit steigender Substrattemperatur sahen, berichteten Devika et al. für nanokristallines SnS eine Zunahme des Sn/S-Verhältnisses. Devika et al. erklären diese Zunahme durch eine zunehmende Reevaporation des Schwefels mit steigender Substrattemperatur. Miles et al. geben hingegen keine Ursache für ihre Beobachtung an. Für die unterschiedlichen Ergebnisse zwischen dieser Arbeit und den Studien von Miles et al. und Devika et al. spielen möglicherweise der CSS-Prozess, der von Miles et al. verwendet wurde, die Nanokristallinität der SnS-Schichten von Devika et al. sowie unterschiedliche SnS-Ausgangsmaterialien für die Verdampfung eine Rolle. Für den Abstand zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum zeigt die Auftragung in Abbildung 8.7 ebenfalls keine Abhängigkeit von der Substrattemperatur. Die Werte variieren im Bereich von 0,43 eV bis 0,84 eV. Da Devika et al. und Miles et al. keine XPS-Messungen durchgeführt haben, stehen hierfür keine Vergleichswerte zur Verfügung.

Hinsichtlich der Bandlücke, die aus Transmissionsmessungen bestimmt wurde und ebenfalls in Abbildung 8.7 aufgetragen ist, wurde ein ähnliches Ergebnis gefunden wie in den Arbeiten von Miles et al. und Devika et al. [60, 123]. Für Substrattemperaturen von 60 °C bis 100 °C nimmt die Bandlücke mit zunehmender Substrattemperatur von 1,7 eV auf 1,3 eV ab und beträgt oberhalb von 100 °C konstant 1,3 eV. Miles et al. untersuchten die Bandlücke für Substrattemperaturen zwischen 100 °C und 350 °C und stellten in diesem Bereich ebenfalls keine Abhängigkeit zwischen der Bandlücke und der Substrattemperatur fest [60]. Die exakten Bandlückenenergien der Autoren sind mit 1,5 eV bis 1,7 eV allerdings höher als die hier gemessenen. Möglicherweise steht dies in Zusammenhang mit der von Miles et al. beobachteten Fremdphase SnS_2 , die eine höhere Bandlücke als SnS besitzt. Devika et al. beobachteten im Temperaturbereich von 20 °C bis 300 °C ein ähnliches Verhalten, wobei nach der Abnahme der Bandlücke für Temperaturen von 20 °C auf 100 °C eine geringe Zunahme der Bandlücke mit weiter steigender Substrattemperatur auftrat [123]. Dies führten die Autoren auf eine zunehmende Vorzugsorientierung zurück. Die Abnahme der Bandlücke bei Substrattemperaturen zwischen 20 °C und 100 °C wird von den Autoren durch eine Zunahme der Kristallinität und/oder durch die beobachtete Abnahme des Schwefelgehaltes erklärt. Da in den hier untersuchten Proben keine Unterschiede im Sn/S-Verhältnis beobachtet wurden, ist die Verbesserung der Kristallinität der SnS-Schicht eine wahrscheinlichere Erklärung. Für die höheren Bandlücken von 2,0 bis 2,4 eV der nanokristallinen Schichten gegenüber mikrokristallinen vermuteten Devika et al. Unterschiede in der Schichtdicke, Kristallinität und/oder Zusammensetzung.

Die strukturellen Eigenschaften der Proben wurden mit einem Röntgendiffraktometer untersucht. Die symmetrischen θ -2 θ Messungen sind in Abbildung 8.8 gezeigt. Für die Zuordnung der Reflexe wurden die Powder Diffraction Files 33-1375 (SnS), 40-1467 (SnS_2), 30-1379 (Sn_2S_3) und 79-208 (ZnO) herangezogen. Der intensivste Reflex bei 34,4° sowie der Reflex bei 72,4° werden durch das stark texturierte hexagonale AZO-Substrat in $\langle 0001 \rangle$ -Richtung verursacht. Neben diesem sind eine Viel-

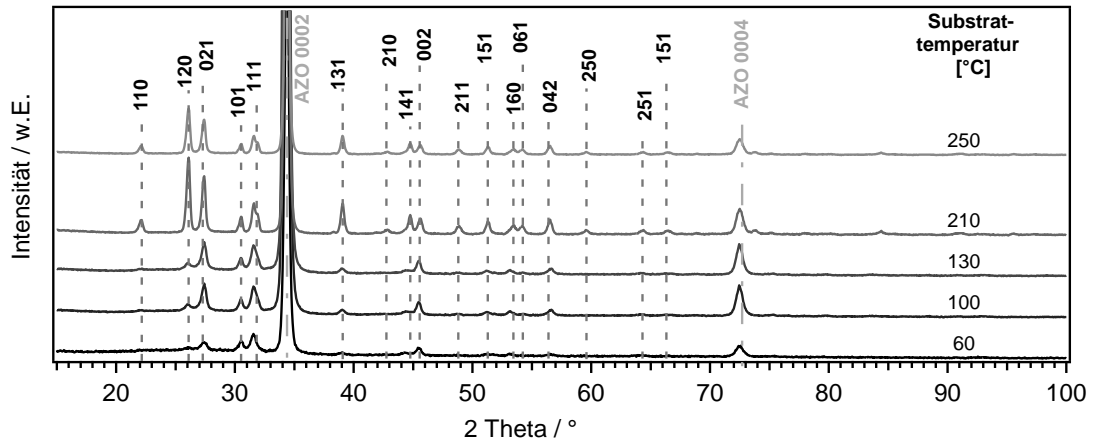


Abbildung 8.8.: Röntgendiffraktogramme der bei unterschiedlichen Substrattemperaturen hergestellten SnS-Schichten. Die Intensität ist auf den (101)-Reflex normiert. Eingezeichnet sind die Reflexlagen von SnS und ZnO nach den Powder Diffraction Files 33-1375 und 79-208.

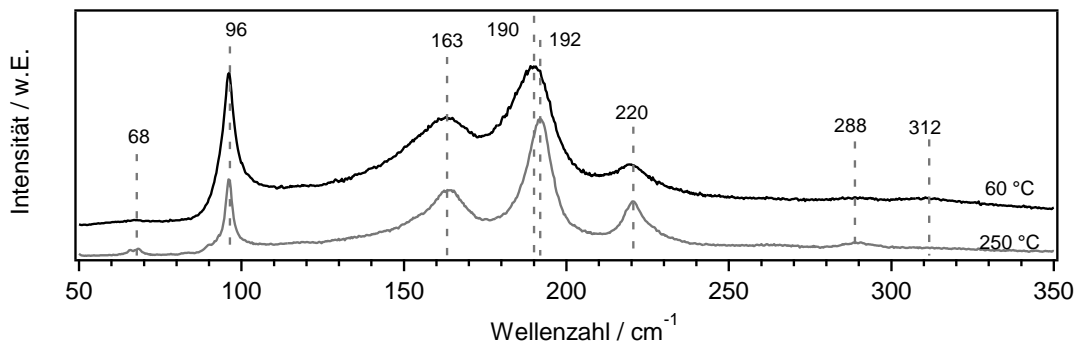


Abbildung 8.9.: Ramanspektren zweier SnS-Proben, die bei einer Substrattemperatur von 60 °C bzw. 210 °C hergestellt wurden.

zahl kleinerer Reflexe vorhanden, die zum Großteil orthorhombischem SnS zugeordnet werden können. Für eine kleine Zahl an Reflexen kommen jedoch sowohl SnS als auch Sn₂S₃ in Frage. Hierzu zählen die Reflexe bei 2θ-Werten von 26,1°, 27,4°, 31,6°, und 39,1°. Es konnten allerdings keine Reflexe ausschließlich der Sn₂S₃-Phase zugeordnet werden. Unabhängig hiervon ist mit steigender Substrattemperatur eine Zunahme der Filmkristallinität zu beobachten. Dies ist an der Abnahme der Halbwertsbreite des (021)-Reflexes, sowie an der insgesamt steigenden Intensität aller Reflexe zu erkennen. Weiterhin fällt auf, dass sich mit zunehmender Substrattemperatur die Intensitätsverhältnisse einiger Reflexe zueinander ändern und weitere Reflexe auftauchen. Dies lässt vermuten, dass die bei geringen Substrattemperaturen abgeschiedenen SnS-Schichten eine Vorzugsorientierung aufweisen. Dies würde auch zur beobachteten Morphologie dieser Proben passen, die an späterer Stelle diskutiert wird. Miles et al. beobachteten in ihren SnS-Schichten bei unterschiedlicher Substrattemperatur die dominierenden Reflexe (111), (040) und (131), die zur SnS-Phase gehören, aber auch weitere Reflexe die zum Teil Sn₂S₃ oder SnS₂ zuzuordnen sind [60]. Zwischen den von den Autoren gezeigten Diffraktogrammen unterschiedlicher Substrattemperatur traten allerdings keine deutlichen Unterschiede auf. Devika et al. stellten für das nanokristalline SnS dagegen fest, dass die Zunahme der Substrattemperatur zu einer höheren Kristallinität der Proben führt [123]. Sie beobachteten nur den (111)-Reflex des SnS und keine Fremdphasen.

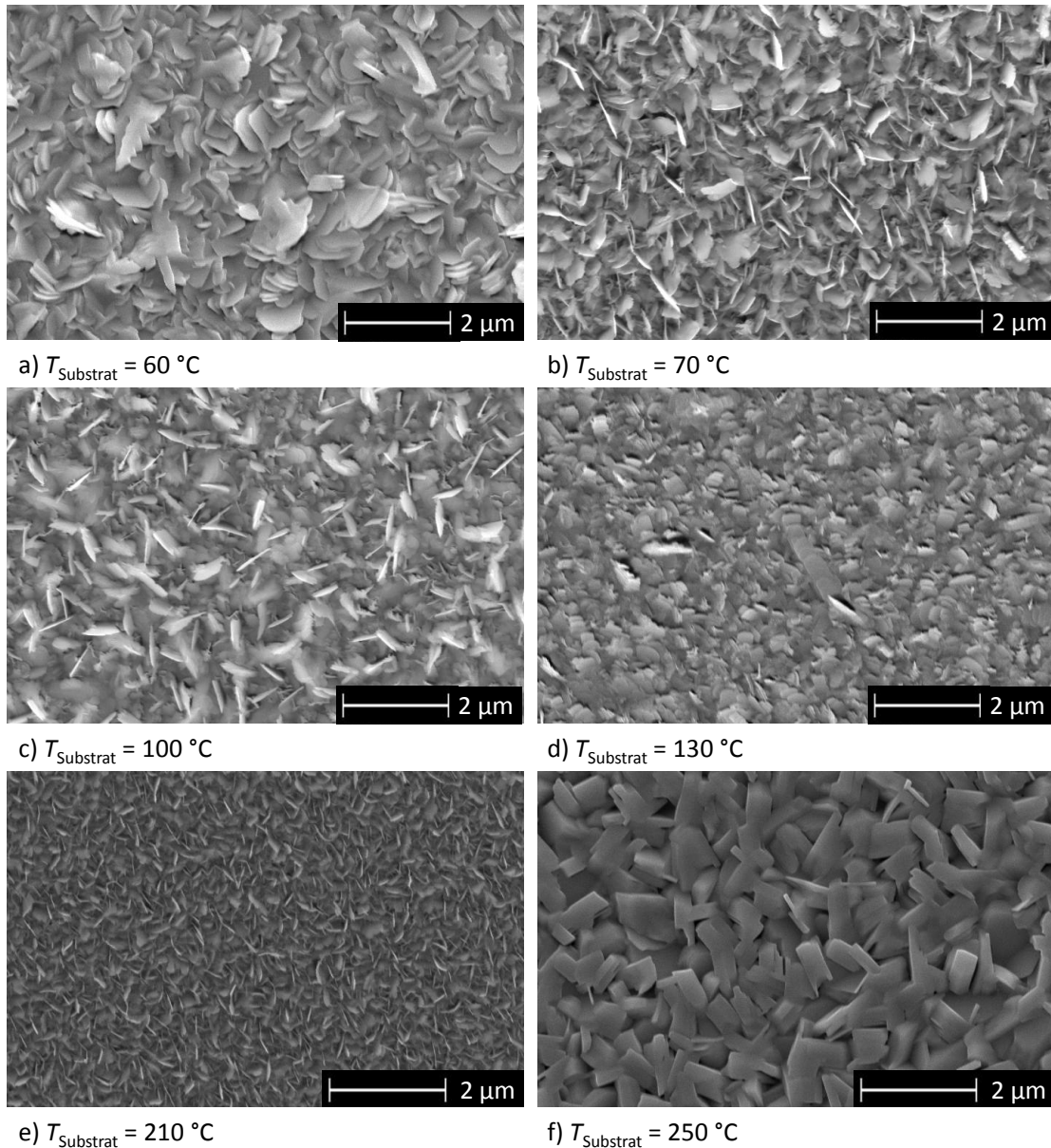


Abbildung 8.10.: REM-Aufnahmen von SnS-Schichten, die bei Substrattemperaturen zwischen 60 °C und 250 °C hergestellt wurden.

Da aus den XRD-Daten nicht mit Sicherheit das Vorhandensein von Fremdphasen wie SnS_2 und Sn_2S_3 in den SnS-Schichten ausgeschlossen werden konnte, wurden zusätzlich an zwei Proben Ramanmessungen durchgeführt. Die Ramanspektren der bei 60 °C und 210 °C hergestellten SnS-Schichten sind in Abbildung 8.9 dargestellt. Die Schwingungsbanden zeigen eine hohe Übereinstimmung mit den von Price et al. erhaltenen Banden für SnS [127]. Im Spektrum der bei 60 °C hergestellten SnS-Schicht ist die Bande bei 220 cm^{-1} und bei 68 cm^{-1} deutlich schwächer. Dies ist möglicherweise auf die höhere Vorzugsorientierung in dieser Probe zurückzuführen. Zusätzlich ist jedoch eine weitere Bande bei 312 cm^{-1} sichtbar, die im Spektrum der bei 250 °C präparierten SnS-Schicht nicht vorhanden ist. Wie Messungen von Price et al. für SnS_2 zeigen [127], tritt bei SnS_2 -Proben lediglich eine intensive Bande bei einer Wellenzahl von 312 cm^{-1} sowie eine weniger ausgeprägte bei 215 cm^{-1} im Spektrum auf. Im Fall von Sn_2S_3 liegen die Banden den Messungen von Price et al. zufolge bei 307, 251, 234, 183, 71,

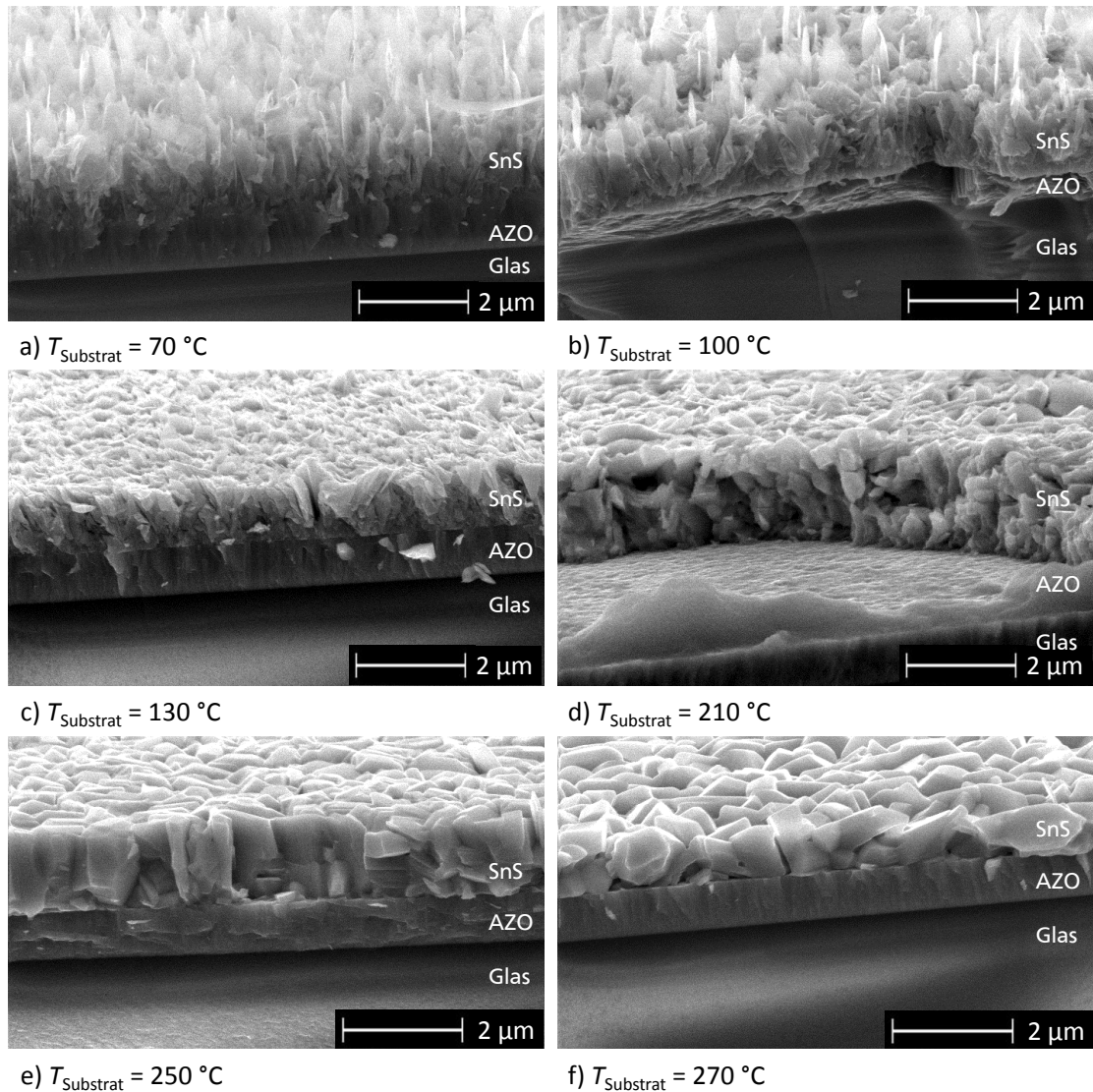


Abbildung 8.11.: REM-Querschnittsaufnahmen von SnS-Schichten, die bei Substrattemperaturen zwischen $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ hergestellt wurden.

60 und 52 cm^{-1} , wobei die Intensitäten der einzelnen Banden von der Orientierung der Kristalle abhängen [127]. Demzufolge kann geschlussfolgert werden, dass in der bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ hergestellte Probe ein geringer Anteil an SnS_2 vorhanden ist. Die bei $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ hergestellte SnS-Probe hingegen besitzt keine SnS_2 oder Sn_2S_3 -Fremdphasen mehr.

Die Proben wurden zusätzlich mit einem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Abbildung 8.10 zeigt die Morphologie der bei unterschiedlichen Substrattemperaturen hergestellten SnS-Schichten. Bei niedrigen Substrattemperaturen sind die Körner plättchenförmig und stehen senkrecht zur Oberfläche. Dies wird in den Querschnittsaufnahmen in Abbildung 8.11 besonders deutlich, die an einer Bruchkante aufgenommen wurden. Mit zunehmender Substrattemperatur ist insbesondere in den Querschnittsaufnahmen die Vergrößerung der Körner in der dritten Dimension erkennbar, wobei bis zu $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ weiterhin zweidimensionale Plättchen vorhanden bleiben. Erst bei einer Substrattemperatur von $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ sind nur noch große Körner mit einer rechteckigen Form vorhanden. In Hinblick auf den Einsatz dieser Schichten als Absorbermaterial in Dünnschichtsolarzellen ist die bei $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ beob-

achtete Morphologie am interessantesten, da die Korngröße die gesamte Schichtdicke umfasst. Für den Ladungsträgertransport, der senkrecht durch die Schicht stattfindet, bedeutet dies, dass keine zusätzlichen Barrieren durch Korngrenzen vorhanden sind und damit die Rekombinationsverluste im Vergleich zu den SnS-Schichten mit geringerer Korngröße, geringer sein sollten. Die Zunahme der Korngröße mit steigender Substrattemperatur ist ein typischer Effekt [125], der z.B. auch von Devika et al. in [123] an nanokristallinen SnS-Schichten beobachtet worden ist. Die beobachtete Morphologie selbst ist hingegen eher selten. Sinsermsuksakul et al. berichteten eine ähnliche Kornform und -größe für SnS-Schichten auf Mo, die durch gepulste chemische Gasphasenabscheidung hergestellt wurden [7]. Für SnS-Schichten, die durch thermisches Verdampfen präpariert werden, wird dagegen eher von runden oder wurmförmlichen Körnern berichtet [62, 128].

Solarzellen

Die AZO|SnS-Proben wurden schließlich zu Solarzellen vervollständigt, um den Einfluss der Substrattemperatur auf die Umwandlungseffizienz zu untersuchen. Hierzu wurden auf die Glas|AZO|SnS-Proben 1x1 mm und 2x2 mm große Gold-Rückkontakte aufgebracht. Die Kennlinien der besten 1 mm² großen Solarzellen sind in Abbildung 8.12 a) gezeigt. Für die Solarzellen mit SnS-Schichten, die bei Substrattemperaturen von 70 °C, 100 °C und 130 °C hergestellt wurden, konnten ausschließlich ohmsche Charakteristiken beobachtet werden. Bei höheren Substrattemperaturen von 210 °C und 250 °C konnte ein gleichrichtendes Verhalten festgestellt werden, wobei die Photoaktivität für die Solarzelle mit der höchsten Substrattemperatur während der SnS-Abscheidung am größten war. Für die bei 210 °C hergestellte Probe wurde ein Wirkungsgrad von 0,02 %, ein Füllfaktor von 23,5 %, eine Kurzschlussstromdichte von 4,3 mA/cm² sowie eine Leerlaufspannung von nur 15 mV erhalten. Durch Verwendung einer bei 250 °C präparierten SnS-Schicht wurden alle Kenndaten deutlich erhöht. Ein Füllfaktor von 26,3 %, eine Kurzschlussstromdichte von 10,8 mA/cm² und eine Leerlaufspannung von 32 mV führen schließlich zu einem Wirkungsgrad von 0,09 %. Die in den Kennlinien erkennbaren schlechten Parallelwiderstände der Proben sowie die vielen Kurzschlüsse sind, wie in Kapitel 9 näher beleuchtet wird, auf leitfähige Pfade in der Solarzelle zwischen Front- und Rückkontakt zurückzuführen. Da die bei geringen Temperaturen abgeschiedenen SnS-Schichten eine geringe Haftung auf dem AZO-Substrat zeigten, können insbesondere beim Umgang mit diesen Proben schnell Löcher in den Schichten entstehen, die beim Aufsputtern des Rückkontaktes zu leitfähigen Verbindungen zwischen Front- und Rückkontakt führen.

Um trotzdem den Einfluss der Substrattemperatur untersuchen zu können, wurde eine zweite Probenreihe hergestellt. Bei dieser wurde auf dem AZO-Frontkontakt vor der SnS-Schichtpräparation eine etwa 50 nm dicke CdS-Schicht abgeschieden. Wie in Kapitel 11.1.4 ausführlicher beschrieben

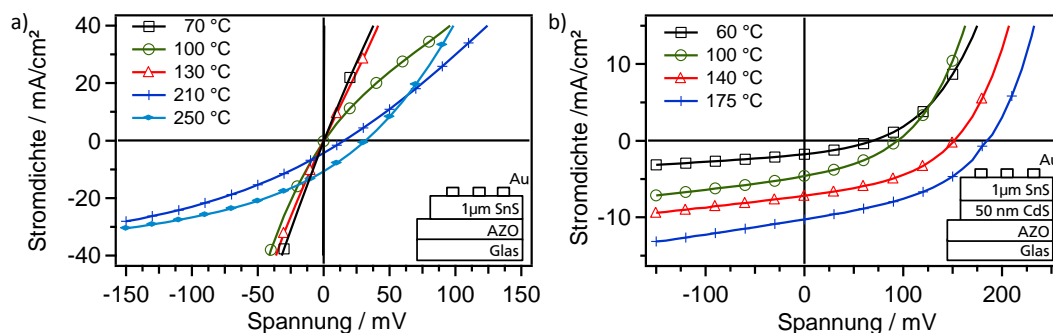


Abbildung 8.12.: Strom-Spannungs-Kennlinien von Solarzellen mit SnS-Schichten, die bei verschiedenen Substrattemperaturen hergestellt wurden a) ohne und b) mit CdS- Pufferschicht.

Tabelle 8.3.: Mittlere Kennwerte der AZO|CdS|SnS|Au-Solarzellen, deren SnS-Schicht mit unterschiedlicher Substrattemperatur hergestellt wurde.

T_{Substrat} [°C]	Zellgröße [mm ²]	η [%]	FF [%]	j_{SC} [mA/cm ²]	U_{OC} [mV]	R_s [Ωcm ²]	R_p [Ωcm ²]
RT	1	0,03 ± 0,01	31,6 ± 1,8	1,7 ± 0,1	60 ± 14	20,0 ± 10,4	60 ± 15
100	1	0,15 ± 0,01	35,0 ± 0,2	4,5 ± 0,1	93 ± 1	10,8 ± 0,2	40 ± 0
140	1	0,42 ± 0,03	40,8 ± 1,0	6,9 ± 0,3	149 ± 4	8,2 ± 0,8	60 ± 5
175	1	0,76 ± 0,03	41,8 ± 0,4	10,0 ± 0,2	181 ± 3	5,9 ± 0,4	48 ± 5

wird, verringert die CdS-Pufferschicht deutlich Leckströme in der SnS-Solarzelle, so dass eventuelle Löcher in der SnS-Schicht nicht direkt zu einem Kurzschluss der Solarzelle führen. Die Herstellung der CdS und SnS-Schichten erfolgte am DAISY-SOL, so dass für die Präparation der SnS-Schichten nur eine maximale Substrattemperatur von 175 °C eingesetzt werden konnte (vergleiche Kapitel 7.2.1). Aufgrund nicht ausreichend verfügbarer AZO-Frontkontakte des Fraunhofer IST wurden AZO-Substrate von Schott verwendet (vgl. auch Kapitel 9.1). Durch die Unterschiede bezüglich des Substrats, des SnS-Ausgangsmaterials, der Tiegelgeometrie und der PVD-Kammer kann diese Probenserie jedoch nicht mit der vorherigen verglichen werden. Wie aus den Kennlinien in Abbildung 8.12 b) ersichtlich wird, bestätigt sich allerdings der Trend zu besseren Kennwerten mit steigender Substrattemperatur. Die mittleren Kennwerte in Tabelle 8.3 zeigen, dass mit zunehmender Substrattemperatur eine Verbesserung nahezu aller Kennwerte auftritt. Ausgenommen ist der Parallelwiderstand, bei dem kein Trend vorliegt. Die Unterschiede sind demnach nicht auf unterschiedliche Rekombinationsverhalten oder Leckströme zurückzuführen, sondern auf den elektrischen Widerstand der SnS-Schicht. Der Serienwiderstand verringert sich mit zunehmender Substrattemperatur von 20 Ωcm² auf ca. 6 Ωcm². Dies bewirkt, wie in Kapitel 3.2 besprochen, eine Erhöhung der Kurzschlussstromdichte von 1,7 mA/cm² auf 10,0 mA/cm² und der Leerlaufspannung von 60 mV auf 181 mV und wirkt sich folglich auch positiv auf den Wirkungsgrad aus. Dieser steigt von 0,03 % für die RT-Probe auf 0,76 % für die 175 °C-Probe an. Ein zusätzlicher Heizschritt der Solarzellen auf einer Heizplatte (5 min, 200 °C) führte zu keiner weiteren Verbesserung der Kennwerte. Die Abnahme des elektrischen Widerstandes der SnS-Schicht mit zunehmender Substrattemperatur wurde auch von Devika et al. beschrieben [123]. Die Autoren führten dies auf die Zunahme der Kristallinität als auch Korngröße zurück. Der Zusammenhang zwischen der Korngröße und dem Serienwiderstand der Solarzelle wurde auch für polykristalline CdTe-Solarzellen von Major et al. nachgewiesen [129]. Unter Berücksichtigung der XRD-Messungen ist in dem vorliegenden Fall die Abnahme des Serienwiderstandes der SnS-Solarzellen sowohl mit der Zunahme der Kristallinität als auch mit der Zunahme der Korngröße der SnS-Schichten zu begründen.

Die externen Quanteneffizienzen der Solarzellen mit CdS-Puffer sind in Abbildung 8.13 dargestellt. Die Quanteneffizienz aller Proben beginnt bei Energien größer 1,3 eV; der Bandlückenenergie von SnS, und nimmt für alle Proben bis zu einer Energie von 2,4 eV weiter zu. Für die bei 140 °C und 175 °C hergestellten Proben ist die Zunahme der EQE allerdings stärker als für die anderen beiden Proben. Oberhalb von 2,4 eV fällt die Quanteneffizienz zunächst abrupt ab und sinkt dann kontinuierlich. Dieses Verhalten ist auf die CdS-Pufferschicht zurückzuführen, deren Bandlücke bei 2,4 eV liegt. Die im CdS generierten Ladungsträger tragen, wie in Kapitel 11.1.4 gezeigt und auch bei der CdTe Solarzelle [130, 131] beobachtet wird, nicht zum Photostrom bei, so dass die EQE in diesem Bereich stark abnimmt. Die Interferenzen in allen Spektren sind durch Reflektionen an der AZO-

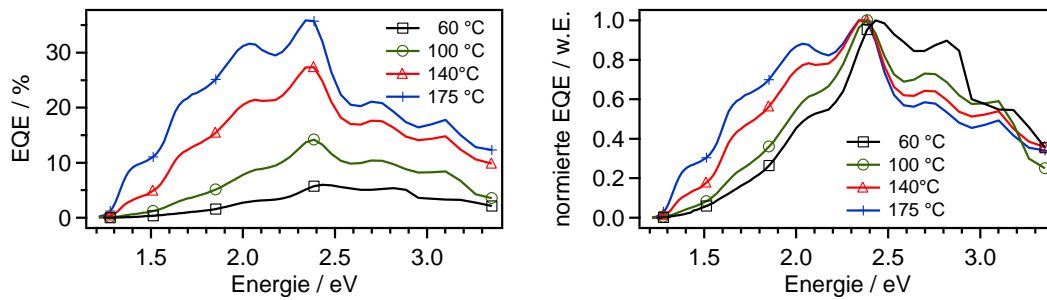


Abbildung 8.13.: Externe Quanteneffizienzen von AZO|CdS|SnS|Au-Solarzellen, deren SnS-Schichten bei verschiedenen Substrattemperaturen hergestellt wurden (links)). Im rechten Graphen ist die normierte Quanteneffizienz über der Energie aufgetragen.

Schicht begründet. Die deutlich auftretenden Maxima und Minima werden durch die Schichtdicke der AZO-Schicht verursacht und liegen daher für alle Proben bei gleichen Energien.

Beim Vergleich der *EQE* der verschiedenen Proben fällt auf, dass mit zunehmender Substrattemperatur die *EQE* im gesamten Wellenlängenbereich ansteigt. Durch die normierte Darstellung im rechten Diagramm wird deutlich, dass sich das Verhältnis der *EQE* im Bereich von Energien größer 2,4 eV (also im CdS) zu dem Bereich mit Energien kleiner 2,4 eV (im SnS) mit abnehmender Substrattemperatur verändert. Die *EQE* im SnS sinkt dabei stärker als dies für den Bereich im CdS der Fall ist. In Anbetracht des bei den Kennlinien beobachteten hohen Serienwiderstands der RT-Proben, können die Elektron-Loch-Paare, die nah am Rückkontakt entstehen, nicht bis zur CdS|SnS-Grenzfläche gelangen. Denkbar wäre zudem auch, dass am Rückkontakt zwischen Gold und SnS, dass bei geringerer Substrattemperatur hergestellt wurde, eine höhere Barriere vorliegt. Da aber nur sehr geringe Unterschiede bei der Bandlücke und dem Abstand zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum festgestellt wurden, ist diese Erklärung eher unwahrscheinlich.

Die Substrattemperatur während der SnS-Abscheidung hat somit einen starken Einfluss auf die Effizienz der SnS-Solarzelle. Mit zunehmender Substrattemperatur verbessern sich die Eigenschaften der SnS-Schicht in Hinblick auf die Kristallinität, die Phasenreinheit, die Korngröße als auch die Haftung der SnS-Schicht auf dem Substrat. Die Bandlücke, Dotierung und das Sn/S-Verhältnis bleiben von der Substrattemperatur dagegen nahezu unbeeinflusst. Möglicherweise könnten mit höheren Substrattemperaturen noch effizientere Solarzellen realisiert werden, die jedoch aufgrund der starken Reevaporation mit der verwendeten Methode nicht mehr zur Schichtabscheidung führten. Hierzu müsste die klassische thermische Verdampfung auf einen CSS-Prozess umgestellt werden.

8.4 Variation der Tiegeltemperatur

Aufgrund des von Miles et al. beobachteten Zusammenhangs zwischen dem Sn/S-Verhältnis und der Tiegeltemperatur [60], wurde eine Variation der Tiegeltemperatur durchgeführt, um zu überprüfen, ob diese auch hier das Sn/S-Verhältnis beeinflusst. Die SnS-Schichten wurden am DASIY-MAT auf AZO-Substraten vom Fraunhofer Institut für Schicht- und Oberflächentechnik präpariert. Der zylindrische Tiegel ohne Knudsenaufsatz wurde hierfür auf Temperaturen von 520 °C, 570 °C, 620 °C bzw. 670 °C erhitzt. Als Substrattemperaturen wurden 200 °C, 250 °C und 260 °C verwendet, wobei nicht jede Kombination aus Tiegel- und Substrattemperatur untersucht wurde. Die Proben wurden mittels XPS-Messungen charakterisiert. Die ermittelten Sn/S-Verhältnisse sind in Abbildung 8.14 über der Tiegeltemperatur aufgetragen. Das Sn/S-Verhältnis ändert sich in einem Bereich von 1,14 bis 1,28 wobei

kein direkter Zusammenhang zur Tiegeltemperatur erkennbar ist. Während bei einer Substrattemperatur von 200 °C das Sn/S-Verhältnis mit steigender Tiegeltemperatur von 520 °C auf 570 °C zunimmt, zeigt die 250 °C-Probe den umgekehrten Trend. Obwohl der Unterschied der Substrattemperatur von 250 °C und 260 °C sehr gering ist, wurden bei 570 °C Tiegeltemperatur Sn/S-Verhältnisse von 1,14 und 1,28 beobachtet. Dies spricht dafür, dass die Tiegeltemperatur keinen signifikanten Einfluss auf das Sn/S-Verhältnis hat. Die von Miles et al. berichtete nahezu lineare Zunahme des Sn/S-Verhältnisses von 0,9 auf 1,6 wurde bei einer Erhöhung der Substrattemperatur von 300 °C auf 500 °C erhalten [60]. Hierzu wurde vermutlich ein CSS-Prozess mit geringem Abstand zwischen Substrat und Tiegel eingesetzt. Die Abhängigkeit des Sn/S-Verhältnisses von der Tiegeltemperatur ist daher möglicherweise nur bei sehr hohen Substrattemperaturen und geringen Abständen zwischen Substrat und Tiegel zu beobachten. Unter Umständen spielt auch hier die Qualität des Ausgangsmaterials eine Rolle. Mit dem hier verwendeten Aufbau kann in jedem Fall eine Anpassung der Tiegeltemperatur zur Einstellung einer bestimmten Rate vorgenommen werden, ohne damit die Zusammensetzung der SnS-Schicht zu verändern.

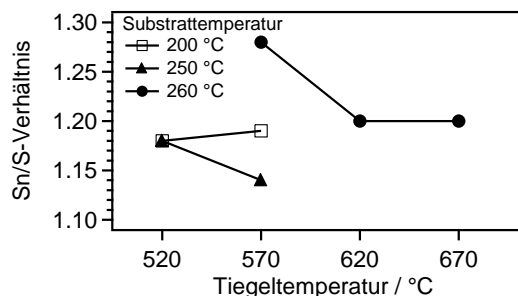


Abbildung 8.14.: Sn/S-Verhältnis von SnS-Schichten auf AZO-Substraten in Abhängigkeit der Tiegeltemperatur bei verschiedenen Substrattemperaturen. Entgegen den Ergebnissen von Miles et al. [60] ist kein Zusammenhang zwischen dem Sn/S-Verhältnis und der Tiegeltemperatur erkennbar.

8.5 Variation des Abstands zwischen Substrat und Tiegel

Der Abstand zwischen Substrat und Tiegel konnte mit dem verwendeten Aufbau zwischen 50 mm und 200 mm variiert werden. In dieser Versuchsreihe wurden Abstände von 50 mm, 75 mm, 125 mm und 175 mm während der SnS-Abscheidung gewählt. Die SnS-Deposition erfolgte auf AZO-Substraten von Schott in der PVD-Kammer am DAISY-MAT mit einem konischen Tiegel ohne Quarzwolle. Als Substrattemperatur wurden 230 °C und als Tiegeltemperatur 600 °C verwendet. Die vier SnS-Proben wurden mit XPS-Messungen charakterisiert. In Abbildung 8.15 sind die aus den XP-Spektren ermittelten Sn/S-Verhältnisse sowie die Abstände zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum in Abhängigkeit des Abstandes zwischen Substrat und Tiegel aufgetragen. Das Sn/S-Verhältnis schwankt im Bereich von 1,24 bis 1,34. Der Abstand zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum steigt zunächst für Abstände von 50 bis 125 mm von 0,65 eV auf 0,9 eV an. Für die SnS-Schicht, die mit einem Abstand von 175 mm hergestellt wurde, sinkt dieser Wert wieder auf 0,74 eV. Für keinen der beiden Parameter ist somit ein eindeutiger Trend erkennbar. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu der von Devika et al. veröffentlichten Arbeit, in der die Autoren von einer Abnahme des Sn/S-Verhältnisses mit zunehmenden Abstand zwischen Substrat und Tiegel berichten [132]. Während Devika et al. bei einem Abstand von 50 mm ein Sn/S-Verhältnis von 1,8 erhielten, sank dieses bei einem Abstand von 250 mm auf 0,9 ab. Die Autoren erklären dies mit der kinetischen Energie der verdampfenden Schwefel- bzw. Zinnato-

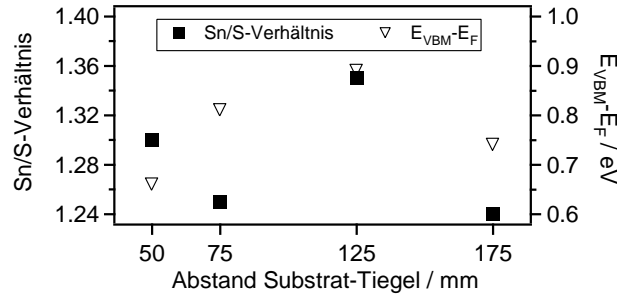


Abbildung 8.15.: Sn/S-Verhältnis und $E_{\text{VBM}} - E_{\text{F}}$ in Abhängigkeit des bei der SnS-Deposition verwendeten Abstandes zwischen Substrat und Tiegel.

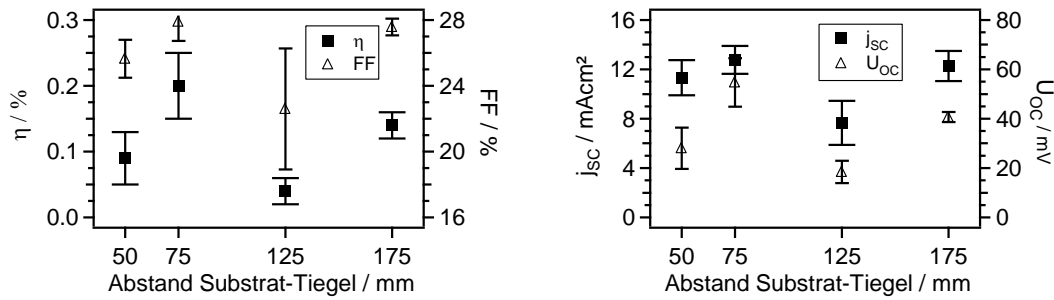


Abbildung 8.16.: Kenndaten der AZO|SnS|Au-Solarzelle in Abhängigkeit des bei der SnS-Deposition verwendeten Abstandes zwischen Substrat und Tiegel.

me. In Anbetracht der Tatsache, dass SnS beim Verdampfen nicht dissoziiert, ist diese Erklärung jedoch fragwürdig. In der Studie von Devika et al. wurde für jede Abscheidung 50 mg neues SnS-Pulver verwendet, das in einem Molybdän-Schiffchen erhitzt wurde [132]. Im Gegensatz dazu wurde für die hier vorgestellten Proben eine einzige Tiegelfüllung verwendet, die zudem einem vorherigen Ausheizschritt unterzogen wurde. Möglicherweise ist dieser Unterschied in der Präparation und damit die unterschiedliche Zusammensetzung des SnS-Pulvers für die starke Diskrepanz der Sn/S-Verhältnisse verantwortlich.

Die AZO|SnS-Proben wurden mit Gold-Rückkontakten zu Solarzellen vervollständigt. Die aus den Stromdichte-Spannungs-Kennlinien bestimmten Kenndaten der Solarzellen sind in Abbildung 8.16 ersichtlich. Auch hier ist keine Abhängigkeit vom Abstand zwischen Substrat und Tiegel zu beobachten. Alle Kenndaten verbessern sich zunächst leicht bei der Erhöhung des Abstandes von 50 mm auf 75 mm. Bei 125 mm sind die Kenndaten dagegen deutlich gesunken und bei 175 mm ähnlich zu den Werten bei einem Abstand von 50 mm und 75 mm. Auch in den Kenndaten zeigt sich somit kein eindeutiger Trend bei Erhöhung des Abstandes zwischen Substrat und Tiegel. Der Abstand kann in dem verwendeten Aufbau somit nicht für eine gezielte Einstellung der Zusammensetzung der SnS-Schicht verwendet werden. Unter Berücksichtigung des Verdampfungsverhaltens von SnS bestätigt dieses Ergebnis auch, dass reines SnS verdampft wurde.

8.6 Auswirkungen einer thermischen Behandlung auf die SnS-Schicht

Um die Morphologie der SnS-Schichten zu modifizieren, wurden thermische Behandlungen der SnS-Schichten durchgeführt. Dazu wurden SnS-Schichten einerseits im Vakuum einer Temperaturbehandlung ausgesetzt und andererseits ex-situ in einem Rohrfen unter Stickstofffluss geheizt.

Tabelle 8.4.: Probenübersicht der im Vakuum geheizten AZO|CdS|SnS-Proben. Angegeben ist die Substrattemperatur T_{Substrat} und Dauer t_{Dep} der SnS-Deposition, die Temperatur T_{Heiz} und Dauer t_{Heiz} des Heizschrittes im Vakuum sowie die Schichtdicke d der Proben nach dem Heizschritt.

T_{Substrat} [°C]	t_{Dep} [min]	T_{Heiz} [°C]	t_{Heiz} [min]	d [nm]
RT	17	100 °C	30	436 ± 31
RT	17	200 °C	30	658 ± 34
175 °C	45	100 °C	30	831 ± 16
175 °C	45	200 °C	30	624 ± 35

In-situ Temperaturbehandlung

Zunächst soll der Einfluss des nachträglichen Heizschrittes im Vakuum betrachtet werden. Die Proben dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 8.4 zusammengefasst. Als Substrate wurden AZO-Proben von Schott verwendet, die nach der DAISY-SOL-Reinigungsprozedur gesäubert und mit einer ca. 50 nm dicken CdS-Schicht beschichtet wurden. Es wurden jeweils zwei der Proben bei einer Substrattemperatur von 25 °C und von 175 °C mit SnS bedampft. Anschließend wurde jeweils eine der Raumtemperatur und eine der 175 °C-Proben bei 100 °C bzw. 200 °C in der PVD-Kammer für 30 min geheizt.

Abbildung 8.17 zeigt Fotografien der temperaturbehandelten Proben. Es sind deutliche Farbunterschiede zwischen den Raumtemperatur- und 175 °C-Proben erkennbar. Die RT-SnS-Proben sind schwarz und zeigen nur eine sehr geringe farbliche Änderung durch einen Annealingschritt bei 100 °C bzw. 200 °C. Die bei einer Substrattemperatur von 175 °C hergestellten SnS-Schichten besitzt, wie in Abschnitt 8.3 gezeigt wurde, eine graue Farbe. Durch den Heizschritt bei 200 °C sieht die Probe grau/blau aus, während bei 100 °C eine grau/grüne Färbung zu erkennen ist.

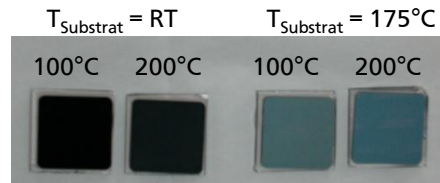


Abbildung 8.17.: Fotografien der bei RT und 175 °C hergestellten SnS-Proben, die bei 100 °C bzw. 200 °C für 30 min im Vakuum geheizt wurden.

Die XPS-Untersuchung ergab auch bei dieser Versuchsreihe keine eindeutigen Trends hinsichtlich des Sn/S-Verhältnis und der Änderung der Lage der Bindungsenergien. Die grafische Darstellung der Änderung der Bindungsenergien der Sn3d_{5/2}- und S2p-Emissionslinie sowie der Änderung der Lage des Valenzbandmaximums durch den Heizschritt als Funktion der verschiedenen Kombinationen aus Substrattemperatur und anschließender Heiztemperatur ist in Abbildung 8.18 gezeigt. Die Änderungen betragen maximal ± 100 meV. Auch das Sn/S-Verhältnis, das im rechten Graphen der Abbildung 8.18 dargestellt ist, ändert sich nur um maximal ± 0,03. Diese Werte liegen innerhalb der Messungenauigkeit, so dass geschlussfolgert werden kann, dass eine Temperaturbehandlung im Vakuum für 30 min bei maximal 200 °C zu keinem signifikanten Schwefelverlust führt und demnach keine Änderung der Dotierung bewirkt. Devika et al. berichteten in [133] dagegen von einer Zunahme des Sn/S-Verhältnisses bei einer Erhöhung der Temperatur des einstündigen Heizens im Vakuum. Den gleichen Trend beobachteten sie auch bei einer einminütigen *rapid thermal annealing* Behandlung von 50 nm dicken SnS-Schichten [134]. Möglicherweise ist der 30-minütige Heizschritt, der in dieser

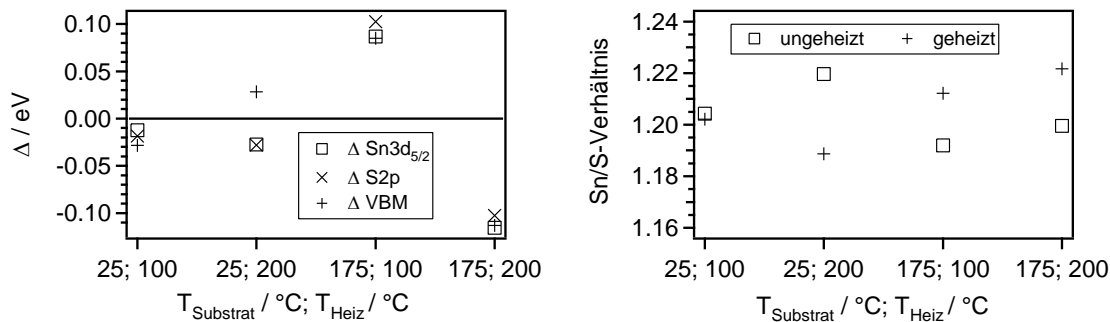


Abbildung 8.18.: links: Auftragung der Bindungsenergie­differenz Δ vor und nach dem Heizen für die S2p-, Sn3d_{5/2}-Linien und das Valenzbandmaximum. rechts: Sn/S-Verhältnis aus XPS-Messungen vor und nach dem Heizen von SnS-Schichten bei unterschiedlichen Kombinationen von Substrat- und Heiztemperatur.

Arbeit vorgenommen wurde, nicht lang genug, um Schwefel aus der SnS-Schicht zu verlieren, wie es Devika et al. beobachteten.

Die Veränderung der Morphologie der SnS-Schichten durch den in-situ-Heizschritt ist in Abbildung 8.19 sichtbar. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen links die RT-SnS-Proben ungeheizt, sowie bei 100 °C und bei 200 °C geheizt. Die bei 100 °C behandelte Probe zeigt interessanterweise eine geringere Korngröße als die ungeheizte Probe. Dieser Effekt wurde auch von Devika et al. beobachtet, allerdings an Proben, die bei einer Substrattemperatur von 300 °C hergestellt wurden [133]. Durch eine einstündige Temperaturbehandlung bei 100 °C, 200 °C, 300 °C bzw. 400 °C nahm die Korngröße ihrer Proben von 150 nm auf 90 nm, 70 nm, 60 nm bzw. 50 nm ab. Die Autoren erklärten dies durch eine Fragmentierung von Kristallclustern. Dieser Trend wurde bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben jedoch nur für die bei 100 °C geheizte RT-Probe bestätigt. Für die Probe, die bei einer Temperatur von 200 °C für 30 min geheizt wurde, ist die Aussage über eine Veränderung der Korngröße erschwert. Die Morphologie dieser Probe wirkt insgesamt poröser. Die plättchenförmigen senkrecht stehenden Körner scheinen zusammen zuwachsen, wobei größere Zwischenräume entstehen. Sollten die Poren bis auf die CdS-Pufferschicht reichen, so würde dies beim Aufsputtern des Rückkontaktes zu schwachen Dioden führen, die die Kenn­daten der Solarzelle verschlechtern.

Im Falle der bei 175 °C Substrattemperatur hergestellten SnS-Schichten sind die Änderungen der Morphologie durch einen Heizschritt im Vakuum weniger ausgeprägt. Insbesondere die bei 100 °C geheizte Probe zeigt keine signifikanten Unterschiede zur ungeheizten Probe. Eine Temperaturbehandlung von 200 °C, und damit 25 °C oberhalb der Depositionstemperatur, hingegen bewirkt eine morphologische Änderung. Die Körner sind im Vergleich zur ungeheizten Probe runder und die Korngrößenverteilung scheint durch Kornwachstumsprozesse homogener geworden zu sein. Die Schicht erscheint zudem dichter als die ungeheizte SnS-Schicht, so dass möglicherweise ein positiver Effekt für die SnS-Solarzelle zu verzeichnen ist.

Aus den temperaturbehandelten Proben wurden schließlich Solarzellen gefertigt. Die AZO|CdS|SnS-Proben wurden hierfür mit 1x1 mm und 2x2 mm großen Goldkontakten vervollständigt. Nach den Strom-Spannungs- und Quanteneffizienzmessungen wurden die Proben zusätzlich mehrere Male für 5 min auf eine 200 °C heiße Heizplatte gelegt. Nachdem keine weitere Verbesserung der Solarzellenkennwerte beobachtet wurde, wurde eine weitere EQE-Messung durchgeführt. Die Kennlinien der besten 1 mm² großen Solarzellen vor und nach dem Heizschritt sind in Abbildung 8.20 aufgetragen. Tabelle 8.5 zeigt die mittleren Kennwerte der 1 mm² großen Solarzellen. Zum Vergleich

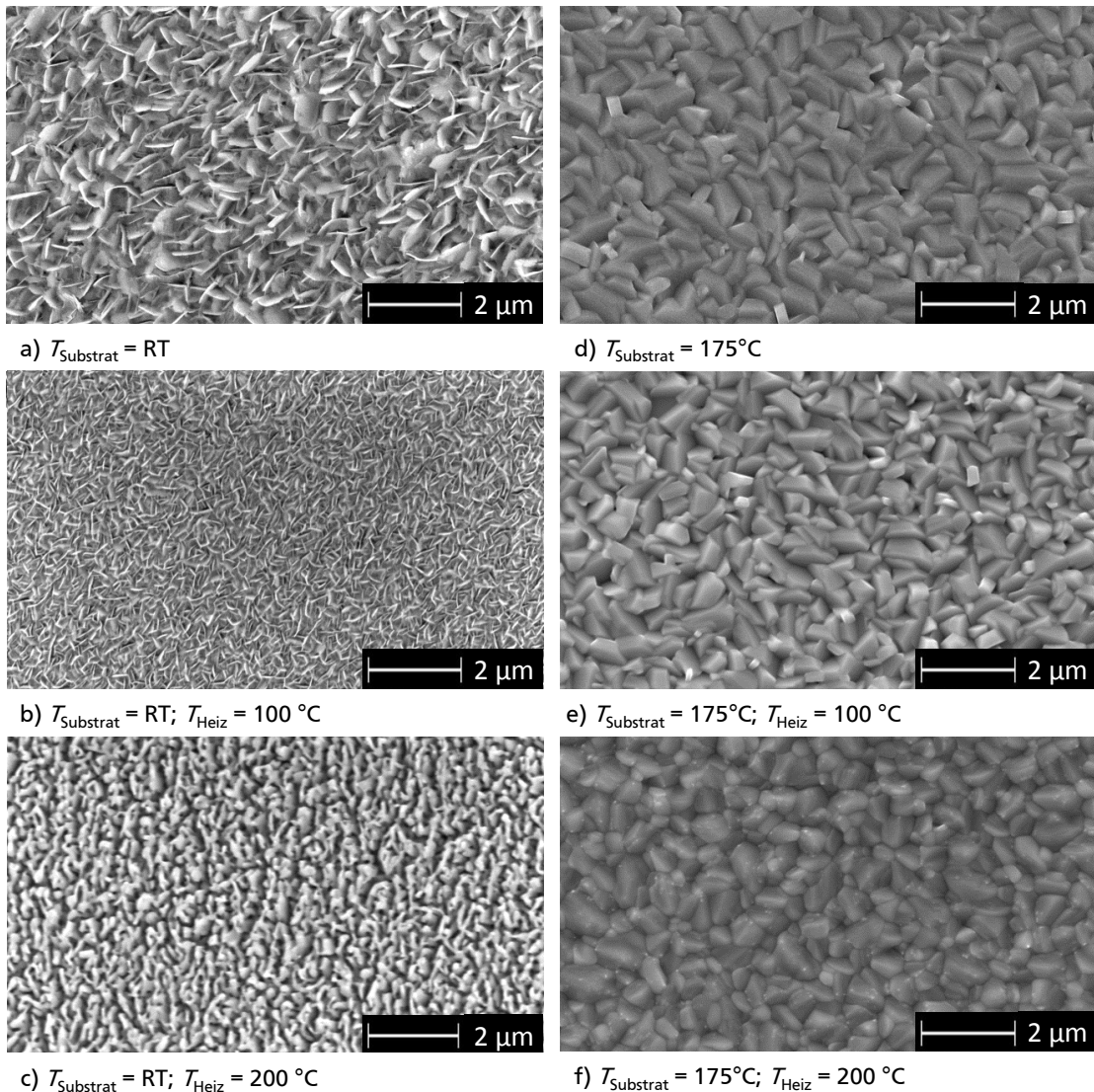


Abbildung 8.19.: REM-Aufnahmen von SnS-Proben, die bei 25 °C (a-c) oder 175 °C (d-f) präpariert und anschließend bei Temperaturen von 100 °C bzw. 200 °C für 30 min im Vakuum geheizt wurden.

sind zusätzlich auch die Kennwerte einer bei RT und bei 175 °C hergestellten SnS-Schicht ohne Temperaturbehandlung angegeben. Bei den Solarzellen mit Raumtemperatur SnS-Schichten nimmt die Umwandlungseffizienz durch eine thermische Behandlung bei 100 °C zunächst von 0,03 % auf 0,05 % zu, was auf eine Verbesserung des Parallelwiderstands zurückzuführen ist. Eine weitere thermische Behandlung beider Solarzellen auf der Heizplatte führt allerdings zu einer Verschlechterung der Kenndaten. Durch die Behandlung der SnS-Schicht bei 200 °C im Vakuum ist dagegen zunächst nur ein ohmsches Verhalten mit geringer Photoaktivität zu beobachten. Durch die Heizschritte der Solarzelle wird ein Dioden-Verhalten erzeugt mit einem maximalen Wirkungsgrad von 0,1 % und einer deutlich höheren Kurzschlussstromdichte von 5,1 mA/cm² als bei den beiden anderen RT-SnS Proben. Der Serienwiderstand von 7,8 Ωcm² ist ebenfalls deutlich niedriger, was durch eine höhere Kristallinität, die auch bei den REM-Aufnahmen vermutet wurde, begründet sein kann. Der Parallelwiderstand hingegen ist niedriger und damit schlechter als bei der RT-Probe ohne und mit thermischer Behandlung bei 100 °C. Ursächlich hierfür könnte die im REM beobachtete poröse Struktur der Probe sein.

Tabelle 8.5.: Mittlere Kennwerte von 1 mm² großen AZO|CdS|SnS|Au-Solarzellen. Die SnS-Schichten wurden bei 25 °C bzw. 175 °C hergestellt und anschließend einer Temperaturbehandlung im Vakuum bei 100 °C bzw. 200 °C für 30 min unterzogen.

$T_{\text{Substrat}}/T_{\text{Heiz}}$	Heiz- platte	η [%]	FF [%]	j_{SC} [mA/cm ²]	U_{OC} [mV]	R_s [Ωcm^2]	R_p [Ωcm^2]
RT/-	-	0,03 ± 0,01	31,6 ± 1,8	1,7 ± 0,1	60 ± 13,5	20,0 ± 10,4	60 ± 15
	+	0,01 ± 0	30,6 ± 0,2	1,1 ± 0,1	41,6 ± 1,4	26,3 ± 1,1	64 ± 5
RT/100	-	0,05 ± 0,02	35,3 ± 0,3	1,9 ± 0,6	81 ± 1	27,4 ± 18,9	111 ± 84
	+	0,03 ± 0	33,7 ± 0,5	1,4 ± 0,06	63 ± 1,6	25,0 ± 1,1	96 ± 5
RT/200	-	0 ± 0	0 ± 0	3,4 ± 0,3	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0
	+	0,10 ± 0,03	32,7 ± 3,0	5,1 ± 0,1	62 ± 12	7,8 ± 0,7	20 ± 8
175/-	-	0,76 ± 0,03	41,8 ± 0,4	10,0 ± 0,2	181 ± 3	5,9 ± 0,4	48 ± 5
	+	0,93 ± 0,03	41,8 ± 0,4	11,8 ± 0,2	188 ± 2	5,0 ± 1,4	41 ± 4
175/100	-	0,56 ± 0,15	39,0 ± 1,3	8,4 ± 1,8	169 ± 13	7,8 ± 4,8	46 ± 11
	+	0,76 ± 0,02	39,1 ± 0,4	10,7 ± 0,2	182 ± 2	7,2 ± 2,2	40 ± 0
175/200	-	0,64 ± 0,07	39,2 ± 2,44	9,4 ± 0,4	172 ± 6	7,3 ± 1,1	41 ± 6
	+	0,92 ± 0,05	40,1 ± 0,5	12,2 ± 0,6	188 ± 3	5,8 ± 0,5	38 ± 5

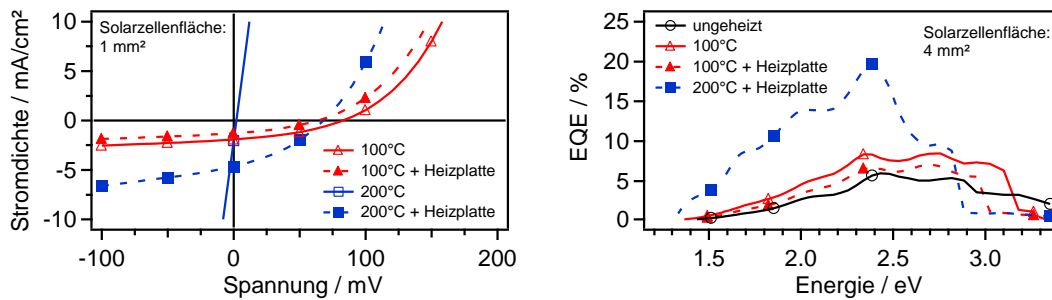


Abbildung 8.20.: Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (links) und externe Quanteneffizienzmessungen (rechts) von AZO|CdS|SnS|Au-Solarzellen. Die SnS-Schichten wurde bei 25 °C hergestellt und anschließend bei 100 °C bzw. 200 °C für 30 min im Vakuum geheizt.

Wie bereits erwähnt können beim Aufputtern von Gold Schottky-Kontakte zwischen CdS und Gold [135] entstehen. Die hier fließenden Leckströme überbrücken den pn-Kontakt und verschlechtern so den Parallelwiderstand. Aufgrund des besseren Serienwiderstandes wird die Auswirkung auf die Leerlaufspannung scheinbar kompensiert.

In den EQE-Messungen der besten 2x2 mm großen Solarzellen in Abbildung 8.20 sind zwischen der unbehandelten, der bei 100 °C im Vakuum und zusätzlich auf der Heizplatte geheizten Probe keine signifikanten Unterschiede erkennbar. Die bei 200 °C im Vakuum und anschließend auf der Heizplatte geheizte Probe zeigt dagegen eine deutlich höhere EQE für Energien zwischen 1,3 eV und 2,6 eV. Durch den verbesserten Serienwiderstand können die im SnS erzeugten Elektron-Loch-Paare besser zu den Kontakten geleitet werden und so zum Photostrom der Solarzelle beitragen. Der Abfall der EQE für Energien größer 2,4 eV ist auf die CdS-Pufferschicht zurückzuführen.

Die Solarzellen mit der bei 175 °C Substrattemperatur hergestellten SnS-Schicht zeigen keinen Trend der Kenndaten mit zunehmender Temperatur der thermischen Behandlung. Die bei 100 °C geheizte SnS-Schicht weist schlechtere Kenndaten auf als die ungeheizte SnS-Schicht. Eine Erhöhung der Temperatur auf 200 °C bewirkt ebenfalls insgesamt schlechtere Kenndaten als die ungeheizte SnS-Schicht,

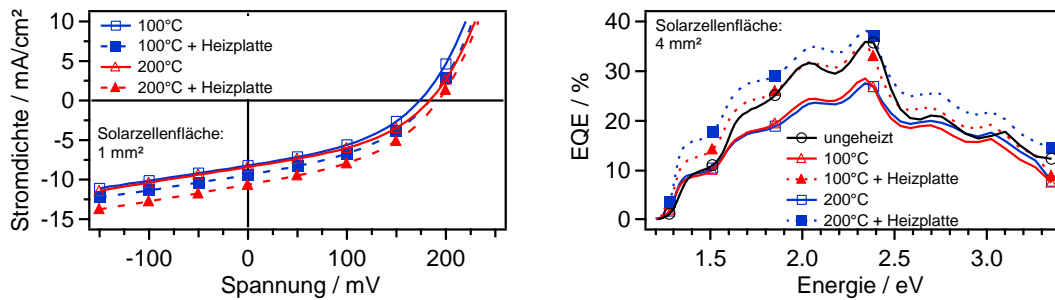


Abbildung 8.21.: Stromdichte-Spannungs-Kennlinien von AZO|CdS|SnS|Au-Solarzellen. Die SnS-Schichten wurde bei 175 °C hergestellt und anschließend bei 100 °C bzw. 200 °C für 30 min im Vakuum geheizt.

aber bessere als die bei 100 °C geheizte SnS-Schicht. Insgesamt zeigen die 175 °C-Proben mit 0,76 % für die ungeheizte Probe, 0,56 % für die bei 100 °C und 0,64 % für die bei 200 °C im Vakuum geheizte Probe deutlich höhere Effizienzen als die entsprechenden RT-Proben. Durch weiteres Heizen der Solarzellen auf einer Heizplatte findet eine Verbesserung aller Kenndaten statt. Die Reihenfolge bleibt dabei erhalten, also die ungeheizte Probe (0,93 %), vor der bei 200 °C (0,92 %) und der bei 100 °C geheizten Probe (0,76 %).

Die EQE-Messungen in Abbildung 8.21 zeigen ebenfalls die Erhöhung der Kurzschlussstromdichten durch eine erhöhte EQE im gesamten Wellenlängenbereich, die infolge des Heizschrittes auf der Heizplatte beobachtet wurde. Anderweitige Unterschiede zwischen den bei unterschiedlichen Temperaturen im Vakuum geheizten Proben treten nicht auf.

Die Ergebnisse der thermischen Behandlung im Vakuum zeigen, dass im Falle der RT-SnS-Schichten eine Verbesserung der Kenndaten erzielt werden kann. Dies ist vermutlich auf eine Erhöhung der Kristallinität mit zunehmender Temperatur zurückzuführen. Für die 175 °C-SnS-Schichten hingegen konnte keine deutliche Änderung durch die thermische Behandlung der SnS-Schicht beobachtet werden. In jedem Fall zeigen die Solarzellen, deren SnS-Schicht bei 175 °C hergestellt wurden, eine deutlich höhere Photoaktivität im Vergleich zu den RT-SnS-Schichten, die vermutlich auf die höhere Kristallinität und größeren Körner zurückzuführen ist.

Ex-situ Temperaturbehandlung

Für die ex-situ Temperaturbehandlung wurden AZO|CdS(50 nm)|SnS Proben vorbereitet. Die SnS-Schichten wurden am DAISY-SOL bei einer Substrattemperatur von 175 °C und einer Tiegeltemperatur von 580 °C hergestellt. Auf die Untersuchung von RT-SnS-Proben wurde aufgrund der zuvor beobach-

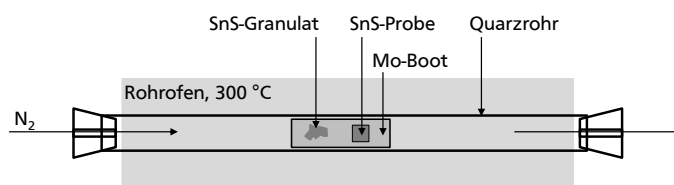


Abbildung 8.22.: Schemazeichnung des experimentellen Aufbaus für die Temperaturbehandlung der SnS-Proben. Die SnS-Schichten wurden zusammen mit einem Stück SnS-Granulat auf ein Molybdänboot gelegt und in das Quarzrohr eines Rohröfens geschoben. Das Rohr wurde anschließend mit Ventilen verschlossen und mit Stickstoff durchströmt.

teten schlechten Wirkungsgrade verzichtet. Bei der ex-situ Behandlung wurden die SnS-Proben wie in Abbildung 8.22 schematisch gezeigt in einem Rohrofen bei verschiedenen Temperaturen für je 30 min geheizt. Dazu wurde die Probe sowie SnS-Granulat auf ein Molybdänboot gelegt und dieses in die Mitte des Quarzrohrs eines Rohrofens geschoben. Das zusätzliche SnS-Granulat soll einem Schwefelverlust in der SnS-Schicht entgegenwirken. Das Quarzrohr wurde während der Heizdauer mit Stickstoff durchströmt, um eine Oxidation des SnS zu verhindern. Als Auslagerungstemperaturen wurden 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C und 600 °C verwendet.

In Abbildung 8.23 sind Fotografien der nicht geheizten und geheizten Proben abgebildet. Zwischen der nicht geheizten Probe und der bei 200 °C behandelten Probe ist kein farblicher Unterschied zu erkennen. Ab 300 °C ist ein leicht bräunlicher Schimmer sichtbar, aber auch bis zur 500 °C Probe sind nur marginal Unterschiede zur unbehandelten Probe vorhanden. Die bei 600 °C geheizte Probe unterscheidet sich hingegen deutlich von den anderen SnS-Schichten durch ihre braune Färbung. Dies könnte auf die Entstehung einer Phase mit anderer Bandlücke hindeuten.

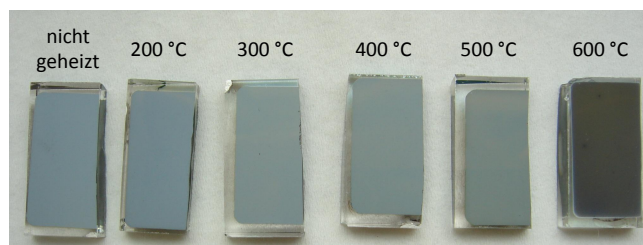


Abbildung 8.23.: Fotografien der SnS-Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen für 30 min im Rohrofen geheizt wurden.

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 8.24 zeigen einen ähnlichen Trend. Während von der unbehandelten Probe bis zu der bei 500 °C geheizten eine unveränderte Morphologie zu beobachten ist, zeigt die 600 °C Probe dunklere Kornbereiche an der Oberfläche. Über die gesamte Oberfläche sind zudem sehr kleine helle Punkte auf den SnS-Körnern zu erkennen. Diese Veränderungen könnten durch einen Schwefel-Verlust oder/und eine Oxidation verursacht worden sein. Möglicherweise war der eingestellte Stickstofffluss nicht ausreichend, um eine Oxidation zu unterbinden. Denkbar ist auch, dass der Stickstoff, der der Hausleitung entnommen wurde, nicht rein genug war und so Sauerstoff an die Probe gelangte. Der Einfluss einer Temperaturbehandlung, allerdings in Argonatmosphäre, wurde auch von Ghosh et al. untersucht [62]. Die Autoren beobachteten im Gegensatz zu der hier beschriebenen Morphologie wurmförmliche Körner sowohl bei den unbehandelten als auch den geheizten Proben. Für Temperaturen von 400 °C fand eine Agglomeratbildungen bei ihren Proben statt. Dies wurde bei den hier untersuchten Proben nicht bestätigt, vermutlich aufgrund der bereits unterschiedlichen Morphologie der nicht behandelten Proben.

Zur Überprüfung, ob die SnS-Schichten durch die Temperaturbehandlung teilweise reevaporiert sind, wurden vor und nach dem Heizschritt Schichtdickenmessungen durchgeführt. In Abbildung 8.25 ist die ermittelte Schichtdicke über der Heiztemperatur aufgetragen. Außer für die bei 600 °C geheizte Probe ist keine Änderung der Schichtdicke zu beobachten. Im Fall der 600 °C-Probe ist jedoch die Standardabweichung sehr hoch. Da sich das Glassubstrat durch die Temperaturbehandlung leicht gebogen hat, konnte die Schichtdicke nicht so präzise bestimmt werden, wie bei den anderen Proben. Die Ergebnisse der Schichtdickenbestimmung zeigen, dass keine Reevaporation beim Heizschritt statt fand.

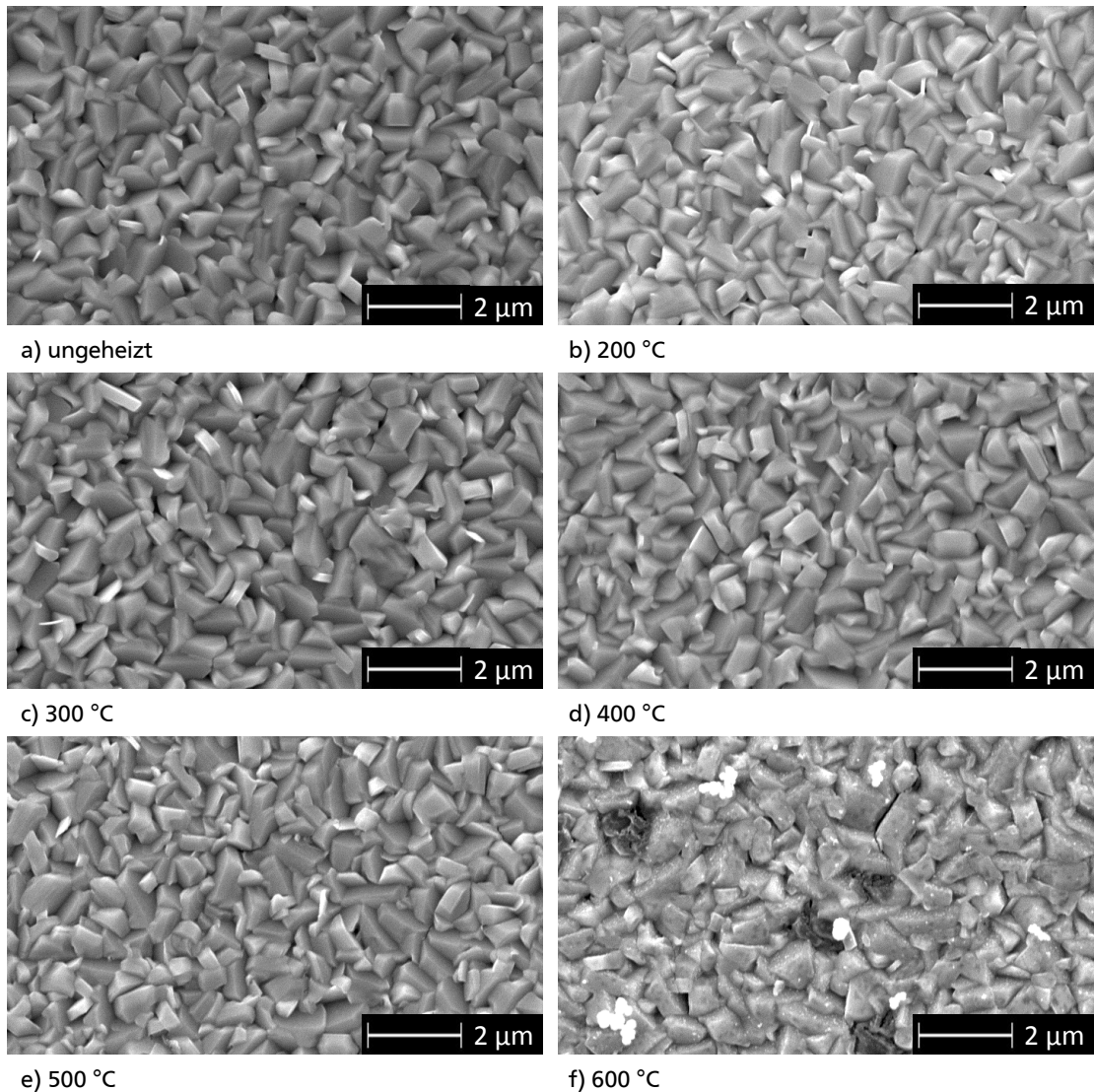


Abbildung 8.24.: REM-Aufnahmen von SnS-Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen für 30 min im Rohofen geheizt wurden (b-f). Zum Vergleich ist auch die Aufnahme einer nicht geheizten SnS-Schicht (a) gezeigt.

In den REM-Aufnahmen der 600 °C Probe wurde eine Oxidation der Probenoberfläche vermutet. Aus diesem Grund wurde an allen Proben ex-situ XPS-Messungen durchgeführt. Durch die Lagerung an Luft sind auf allen Proben Kohlenwasserstoffe vorhanden, wie in den in Abbildung 8.26 gezeigten Detailspektren zu erkennen ist. Entgegen der Vermutung, dass lediglich bei der bei 600 °C geheizten Probe eine Oxidation auftritt, ist dies für alle Proben selbst für die nicht geheizte Vergleichsprobe der Fall. Bereits durch die Lagerung an Luft ist 61 % des detektierten Sn-Signals der ungeheizten Probe SnO_2 zuzuordnen. Durch den Annealingschritt bei 200 °C bzw. 300 °C erhöht sich dieser nur leicht auf 65 %. Bei 400 °C ist dann ein starker Anstieg auf einen SnO_2 -Anteil von 80 % zu beobachten. Für die bei 500 °C und 600 °C geheizten Proben geht der Anteil an SnS in der Oberfläche dann auf nahe Null zurück, wie in Abbildung 8.25 gezeigt ist. Dies gilt ebenso für die Intensität der $\text{S}2p$ -Emissionslinie des SnS, die für diese beiden Proben ebenfalls verschwindend gering ist. Dafür ist bei diesen Proben jedoch eine geringe Intensität für Sulfate zu beobachten. Die Valenzbandspektren zei-

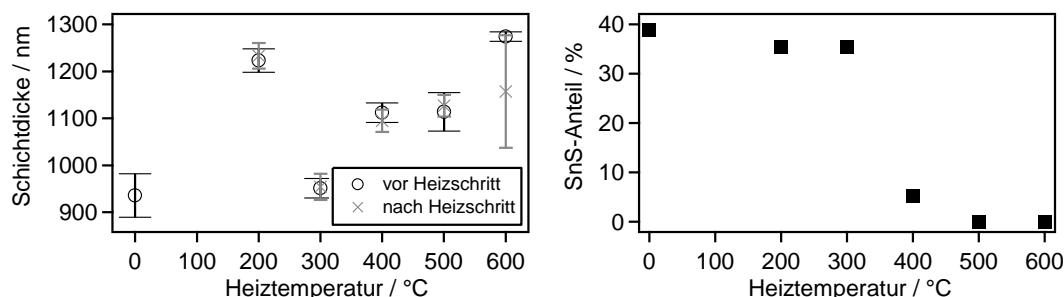


Abbildung 8.25.: Auftragung der mittels Profilometer bestimmten Schichtdicken vor und nach der Temperaturbehandlung bei verschiedenen Temperaturen (links). Anteil an SnS an der Zusammensetzung der Probenoberfläche als Funktion der Heiztemperatur (rechts), Der SnS-Anteil wurde aus den $\text{Sn3d}_{5/2}$ -XP-Detailspektren ermittelt.

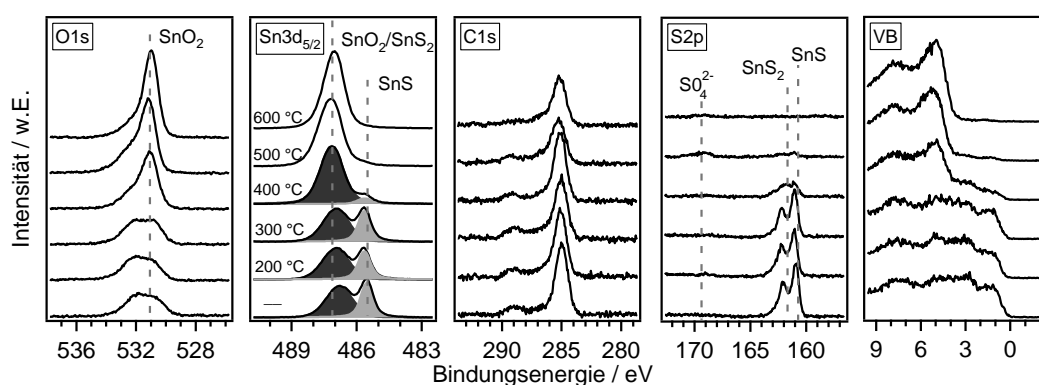


Abbildung 8.26.: Ex-situ XP-Spektren der bei verschiedenen Temperaturen im Rohrfen geheizten SnS-Proben. Zum Vergleich sind ebenfalls die Spektren einer nicht geheizten SnS-Schicht gezeigt.

gen ebenfalls die Abnahme des SnS-Anteils bis zur vollständigen Zinnoxidoberfläche bei der 600 °C Probe. Der verwendete Aufbau für die thermische Behandlung mit Stickstofffluss, konnte demnach keine sauerstofffreie Atmosphäre erzeugen. Hierdurch ist die zunehmende Oxidation mit Erhöhung der Rohrfentemperatur zu erklären.

Die geheizten AZO|CdS|SnS Proben wurden schließlich mit 2 x 2 mm und 1 x 1 mm großen Goldrückkontakten zu Solarzellen vervollständigt. Die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien der jeweils besten 4 mm² großen Solarzellen für die unterschiedlichen Heiztemperaturen sind in Abbildung 8.27 dargestellt. Die bei 200 °C geheizte Probe zeigt eine ähnlich gute Kennlinie wie die nicht geheizte Probe. Für eine Heiztemperatur von 300 °C und 400 °C ist gleichermaßen eine Verringerung der Leerlaufspannung gegenüber der RT-Probe zu beobachten. Die Verwendung von 500 °C verringert schließlich auch die Kurzschlussstromdichte. Bei der höchsten Temperatur von 600 °C ist schließlich keine Photoaktivität mehr zu beobachten. Die mittleren Kennwerte der 1 mm² großen Solarzellen in Tabelle 8.6 zeigen den gleichen Trend wie die 4 mm² großen Solarzellen. Durch die Behandlung bei 200 °C gibt es nur minimale Änderungen zur ungeheizten Probe. Es sind marginale Verbesserungen des Füllfaktors, der Kurzschlussstromdichte sowie des Widerständen festzustellen, während die Leerlaufspannung etwas geringer ist. Der Wirkungsgrad beider Proben ist jedoch gleich und beträgt 0,78 %. Die bei 300 °C und 400 °C geheizten Proben zeigen beide gegenüber der ungeheizten und der bei 200 °C behandelten Probe eine um 50 meV geringere Leerlaufspannung. Diese bewirkt hauptsächlich den verringerten Wirkungsgrad von 0,58 % (300 °C) bzw. 0,63 % (400 °C). Die 500 °C-Probe

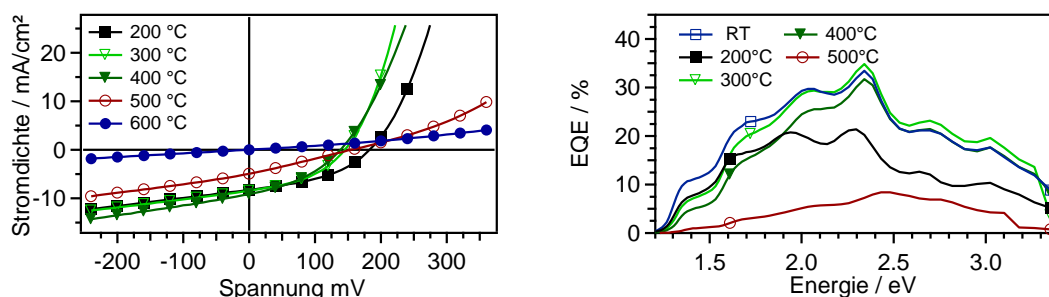


Abbildung 8.27.: Stromdichte-Spannungs-Kennlinien von AZO|CdS|SnS|Au-Solarzellen. Die SnS-Schichten wurden ex-situ in einer Stickstoffatmosphäre bei unterschiedlichen Temperaturen für 30 min geheizt.

Tabelle 8.6.: Mittlere Kennwerte der 1 mm² großen AZO|CdS|SnS|Au-Solarzellen. Die SnS-Schichten wurden ex-situ in einer Stickstoffatmosphäre bei unterschiedlichen Temperaturen für 30 min geheizt.

T_{Heiz} [°C]	η [%]	FF [%]	j_{SC} [mA/cm ²]	U_{OC} [mV]	R_s [Ωcm^2]	R_p [Ωcm^2]
-	0,78 ± 0	40,4 ± 0	9,9 ± 0	195 ± 0	7,2 ± 0	40 ± 0
200	0,78 ± 0,07	41,1 ± 0,5	10,0 ± 0,6	190 ± 4	6,8 ± 0,5	48 ± 4
300	0,58 ± 0,04	39,5 ± 0,3	10,2 ± 0,5	145 ± 3	5,6 ± 0,4	37 ± 5
400	0,63 ± 0,17	35,1 ± 2,4	12,4 ± 1,6	142 ± 14	5,8 ± 1,1	18 ± 11
500	0,23 ± 0,07	25,6 ± 0,8	5,9 ± 1,6	150 ± 7	26,2 ± 5	30 ± 11
600	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	90 ± 0	0 ± 0

zeigt wiederum eine ähnliche Spannung wie die vorigen beiden Proben, jedoch eine stark verringerte Kurzschlussstromdichte von 5,9 mA/cm² und einen Anstieg im Serienwiderstand auf 26 Ωcm^2 . Bei der 600 °C Probe ist schließlich der Wirkungsgrad Null. Der Serienwiderstand der Schicht ist auf 90 Ωcm^2 angewachsen. Die schlechten Serienwiderstände der 500 °C und 600 °C-Proben sind auf die im REM und in den XPS-Messungen nachgewiesene starke Oxidation der SnS-Schicht zurückzuführen. Für alle Proben ausschließlich der bei 600 °C geheizten Probe, da hier kein Kurzschlussstrom mehr vorhanden ist, wurden externe Quanteneffizienzmessungen vorgenommen, die ebenfalls in Abbildung 8.27 dargestellt sind. Die Messungen sind im Einklang mit den Ergebnissen der anderen Untersuchungen und zeigen vorwiegend den oxidierten Anteil an SnS bei höherer Heiztemperatur.

8.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden unterschiedliche Schritte zur Optimierung der SnS-Schichten besprochen. Es zeigte sich, dass die Qualität des SnS-Ausgangsmaterials zu Beginn wesentlichen Einfluss auf die Verdampfungseigenschaften hat. Ein hoher Schwefelüberschuss führt zu einem hohen Kammerdruck und die abgeschiedenen Schichten bestehen teils oder vollständig aus SnS₂. Abhilfe hierfür würde ein vorgeschalteter Ausheizprozess liefern, bei dem das SnS-Pulver konditioniert wird. Im Falle des SnS-Granulats von *Testbourne* ist aber auch ein kurzer Ausheizschritt von ca. 30 min ausreichend, um den Arbeitsbereich einzustellen.

Es zeigte sich weiterhin, dass die Tiegelgeometrie entscheidend die Homogenität der SnS-Schicht beeinflusst. Bei der Verdampfung von SnS kommt es zum Herausschleudern von unverdampften SnS, die als Partikel auf der Probe auftreffen. Durch Abschattungseffekte während der weiteren Deposi-

tion oder wenn die Partikel hinterher bei der Probenhandhabung abfallen, können beim Aufbringen des Rückkontaktes schwache Dioden oder Kurzschlüsse entstehen. Zudem wurde bei einem zylindrischen Tiegel aufgrund der zu geringeren Temperatur im oberen Tiegelbereich ein Zuwachsen der Tiegelöffnung beobachtet. Effektive Abhilfe schuf ein konischer Tiegel mit Quarzwolle für SnS-Pulver allerdings weniger für SnS-Granulat. Für weitere Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der thermischen Verdampfung von SnS ist allerdings eine hot-lip-Effusionszelle mit Knudsenaufsatz sehr zu empfehlen.

Die Variation der Tiegeltemperatur und des Abstandes zwischen Substrat und Tiegel zeigte sich bei dem verwendeten Aufbau ohne Einfluss auf die SnS-Eigenschaften und Solarzellen. Daher wurde in den weiteren Versuchsreihen ein Abstand von 125 mm zwischen Substrat und Tiegel verwendet. Die Tiegeltemperatur wurde entsprechend der Tiegelgeometrie und des SnS-Pulvers so gewählt, dass eine ähnliche Depositionsrate erhalten wurde.

Die Änderung der Substrattemperatur zeigte entgegen Arbeiten anderer Gruppen [60, 123] keinen Einfluss auf das Sn/S-Verhältnis und auf den Abstand zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum. Die Morphologie sowie Kristallinität verbesserten sich jedoch deutlich mit zunehmender Substrattemperatur. Dies wirkte sich auch auf die Kenndaten der Solarzellen aus. Die höchste Temperatur von 210 °C am DAISY-Mat und 175 °C am DAISY-SOL ergaben die besten Wirkungsgrade, was auf eine Verbesserung der elektrischen Schichteigenschaften zurückzuführen ist. Möglicherweise kann eine weitere Erhöhung der Umwandlungseffizienz durch noch höhere Substrattemperaturen erzielt werden. Für eine Überprüfung dieser Vermutung müsste aufgrund der hohen Reevaporationsrate ein CSS-Prozess zur Verdampfung des SnS eingesetzt werden.

Die nachträgliche Temperaturbehandlung der SnS-Schichten zeigte kaum Verbesserungen der Solarzellenwirkungsgrade. Im Falle der in-situ Vakuumbehandlung konnte für die bei Raumtemperatur hergestellten SnS-Schichten der Wirkungsgrad zwar erhöht werden, jedoch lag dieser weit unter denen der 175 °C Proben. Die Temperaturbehandlung im Stickstofffluss ergab, dass der Aufbau die Anwesenheit von Sauerstoff nicht unterbinden konnte und die SnS-Proben so mit zunehmender Heiztemperatur stärker oxidierten. Hierdurch verschlechterte sich der Serienwiderstand und somit der Wirkungsgrad der Solarzellen deutlich. Weitere Untersuchungen zum Einfluss einer Temperaturbehandlung auf die SnS-Morphologie und die Solarzellenkennwerte sollten daher in einer sauerstofffreien Atmosphäre durchgeführt werden. Neben der Verwendung von inerten Gasen, besteht auch die Möglichkeit beispielsweise Schwefelwasserstoff einzusetzen. Auf diese Weise könnte einem Schwefelverlust bei hohen Heiztemperaturen vorgebeugt werden.

9 Frontkontakte für SnS-Solarzellen

Der Frontkontakt einer Solarzelle besitzt die Aufgabe, die in der Absorberschicht generierten Elektronen abzuleiten. Bei Dünnschichtsolarzellen werden hierfür transparent leitfähige Oxide (engl.: *transparent conducting oxide*, TCO) eingesetzt. TCOs werden bei Solarzellen in Superstratkonfiguration auf das Glassubstrat oder bei Solarzellen in Substratkonfiguration auf die Absorber- bzw. Pufferschicht aufgebracht. Die große Bandlücke der Oxide ermöglicht dabei den Durchtritt der Sonnenstrahlung zum Absorber weitgehend ohne Absorption im sichtbaren Bereich, während durch eine hohe Dotierung des Oxids die elektrische Leitfähigkeit des Kontaktmaterials garantiert wird. Ausführlich behandelt werden TCOs beispielsweise im „Handbook of Transparent Conductors“ von Ginley et al. [136]. Ein umfassender Übersichtsartikel zu TCOs für speziell lichtemittierende und -absorbierende Bauteile wurde 2010 von Liu et al. veröffentlicht, der der folgenden Darstellung der TCOs für Dünnschichtsolarzellen als Grundlage diente [137].

Die am häufigsten eingesetzten TCOs in der Dünnschichtsolarzellenbranche sind Indiumzinnoxid (engl.: *indium tin oxide*, ITO) sowie fluordotiertes Zinnoxid (engl.: *fluorine-doped tin oxide*, FTO). ITO besitzt hervorragende optische und elektronische Eigenschaften, jedoch ist es auf Grund der geringen Vorkommen sehr teuer. Daher sind alternative TCOs für die Solarzellenbranche von Interesse. FTO bietet dabei neben den geringeren Materialkosten den Vorteil, dass es stabiler bei höheren Prozesstemperaturen während der Solarzellenherstellung ist. Jedoch ist die elektrische Leitfähigkeit des FTO verglichen mit der von ITO geringer. Als weitere Alternativen für ITO wurden dotierte Zinkoxide untersucht, bei denen sich Gallium- aber auch Aluminiumdotierungen als besonders vielversprechend zeigten. Hinsichtlich des Preises, der Verfügbarkeit und der Umweltverträglichkeit ist aluminiumdotiertes Zinkoxid (engl.: *aluminum doped zinc oxide*, AZO) am attraktivsten. Zu den elektrischen, optischen, strukturellen aber auch den Grenzflächeneigenschaften von Zinkoxid in Dünnschichtsolarzellen sei auf das Buch von Ellmer et al. verwiesen [138].

In diesem Kapitel sollen zunächst die verwendeten TCO-Substrate hinsichtlich ihrer Rauheit, Morphologie und ihrer veränderten physikalischen Eigenschaften durch die Sauerstoffplasmabehandlung beschrieben werden. Anschließend wird der Einfluss des TCO-Substrates auf die Eigenschaften der SnS-Schicht von TCO|SnS- und TCO|CdS|SnS-Proben in Abschnitt 9.2 und 9.3 sowie auf die Funktionsweise der vollständigen Solarzellen in Abschnitt 9.4 gezeigt. Da die elektronische Bandanpassung zwischen dem Frontkontakt und der SnS-Schicht von großer Bedeutung für die Funktion der Solarzelle ist, wird abschließend die aus Grenzflächenexperimenten abgeleitete Bandanpassung zwischen AZO und SnS in Abschnitt 9.5 sowie zwischen SnS und ITO in Abschnitt 9.6 vorgestellt.

9.1 TCO-Substrateigenschaften

Die TCO-Substrate, die in diesem Abschnitt näher betrachtet werden, sind AZO, FTO, FTO mit einem SnO₂-Puffer sowie ITO mit einem SnO₂-Puffer. Die Hersteller der TCO-Substrate sowie die von ihnen spezifizierten Materialdaten – sofern diese verfügbar waren – sind in Tabelle 7.1 im Kapitel 7.1 zusammengefasst. Hinsichtlich der Rauheit der TCOs lagen keine Daten des Herstellers vor. Jedoch ist die Rauheit des Substrats für die Herstellung von Dünnschichtsolarzellen von erheblicher Bedeutung.

Einerseits verbessert eine raue Oberfläche die Einkopplung des eingestrahlt Lichtes in die Solarzelle. Die Oberfläche des TCO wird daher auch gezielt texturiert, zum Beispiel durch einen Ätzprozess mit verdünnter Salzsäure [139]. Andererseits darf die Rauheit der Schicht nicht zu hoch sein, um ein gleichmäßiges Wachstum des Absorbers zu gewährleisten [140]. Im ersten Abschnitt dieses Kapitels soll daher zunächst die Rauheit der verwendeten TCO-Substrate untersucht werden. Im zweiten Teil wird die Effizienz und die Auswirkung der zur Reinigung eingesetzten Sauerstoffplasmabehandlung analysiert.

9.1.1 Morphologie der TCO-Substrate

Die vier TCO-Substrate wurden zunächst mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Aufnahmen der Proben sind in Abbildung 9.1 gezeigt. Die Körner des FTO und FTO|SnO₂ besitzen eine ähnliche Form, wobei Letztgenannte deutlich größer sind. Die Korngröße des ITO|SnO₂-Substrats ist ähnlich wie beim FTO, allerdings ist die Kornform eckiger als bei der FTO und FTO|SnO₂-Probe. Das AZO-Substrat unterscheidet sich durch die kleinere Korngröße deutlich von den anderen TCOs.

Die vier unterschiedlichen TCO-Substrate wurden zudem hinsichtlich Ihrer Rauheitsparameter untersucht. Die Substrate wurden hierfür sorgfältig nach der Standardreinigung am DAISY-SOL – allerdings ohne Sauerstoffplasma – gereinigt. Auf jedem TCO wurde mit dem Profilometer ein Linienscan über eine Messstrecke von circa 17 mm durchgeführt. Die aus den gemessenen Primärprofil erhaltenen Rauheitsprofile (vergleiche Kapitel 7.3) sind in Abbildung 9.2 gezeigt. Die bereits mit bloßem Auge zu erkennenden Unterschiede wurden durch die Berechnung der verschiedenen Rauheitskennwerte, die in Tabelle 9.1 aufgelistet sind, quantifiziert.

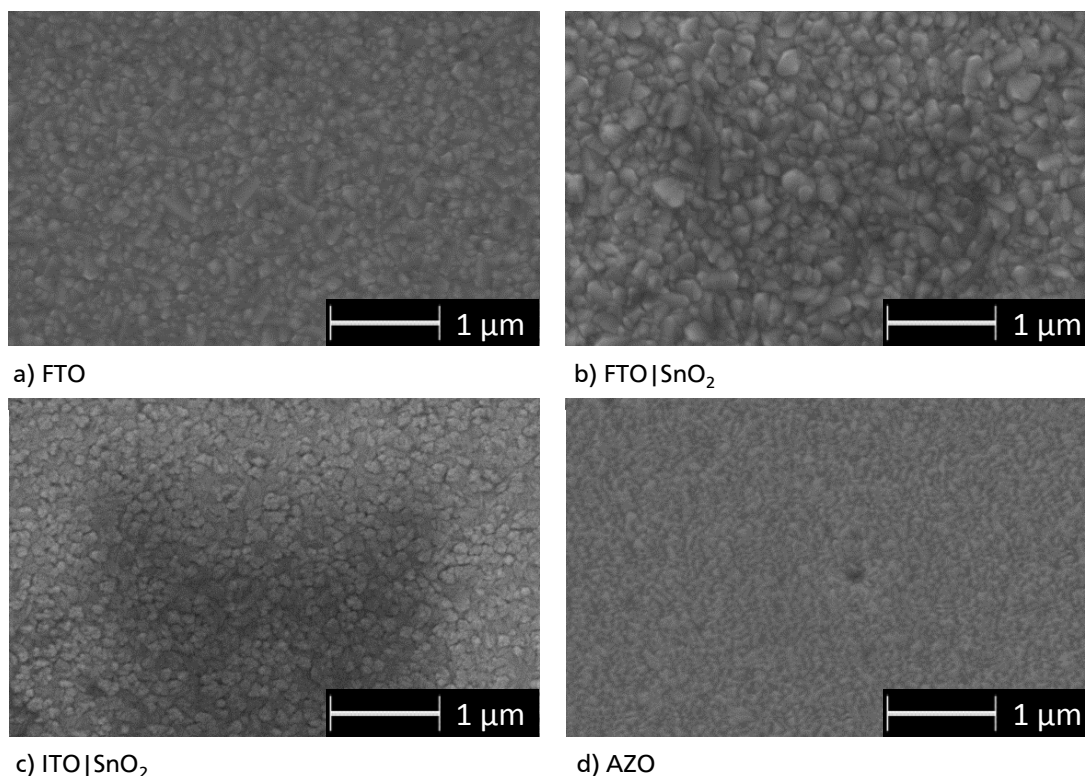


Abbildung 9.1.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der vier verschiedenen TCOs

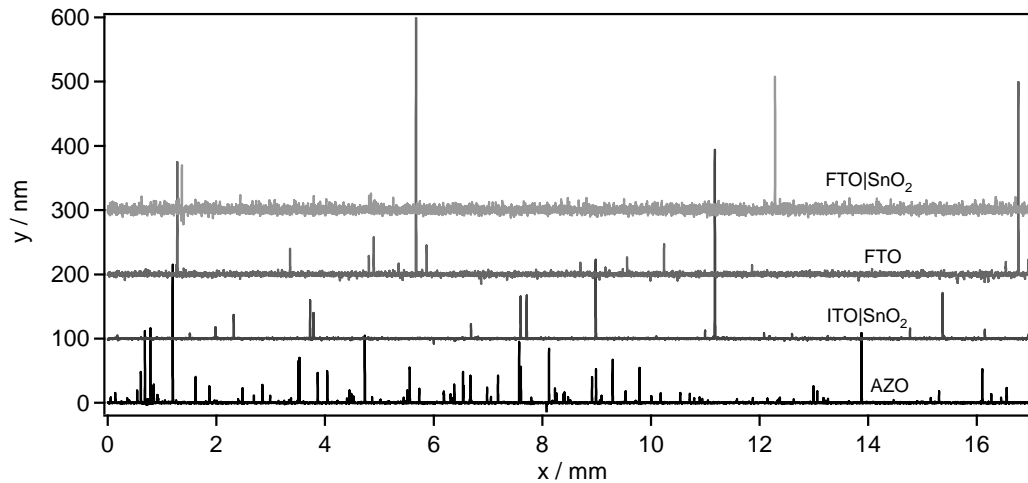


Abbildung 9.2.: Rauheitsprofile der verschiedenen TCO-Substrate, die aus dem Primärprofil der Profilometermessung durch eine robuste Gaußsche Regression und einer Bandpassfilterung erhalten wurden.

Tabelle 9.1.: Rauheitsparameter der verschiedenen TCO-Substrate, die aus den Rauheitsprofilen in Abbildung 9.2 bestimmt wurden. R_a arithmetischer Mittenrauwert, R_q quadratischer Mittenrauwert, R_z gemittelte Rautiefe und R_t Gesamthöhe des Rauheitsprofils

TCO	R_a [nm]	R_q [nm]	R_z [nm]	R_t [nm]
AZO	1,3	2,7	13,3	230
ITO/SnO ₂	0,8	1,5	6,6	302
FTO	1,9	3,3	16,0	568
FTO/SnO ₂	3,0	4,0	19,1	230

Das ITO-Substrat mit SnO₂-Puffer besitzt demnach die geringsten Werte für R_a und R_q , gefolgt von AZO, FTO und FTO mit SnO₂-Puffer. Auch für die mittlere Rautiefe R_z ist der gleiche Trend zu beobachten. In den Rauheitsprofilen treten zudem sehr hohe Ausschläge bei allen TCO-Substraten auf. Diese werden mit dem Parameter R_t , der Gesamthöhe des Rauheitsprofils, erfasst. Für die TCOs AZO sowie ITO und FTO mit SnO₂-Puffer liegt die Rautiefe in einem ähnlichen Bereich von 230 nm bis 300 nm. Im Falle der reinen FTO-Schicht wurde ein deutlich höherer Wert von 567 nm gemessen. Diese Rauspitzen werden wahrscheinlich durch Staub oder andere Verunreinigungen hervorgerufen und nicht durch die TCOs selbst. Die Proben wurden zwar zeitnah nach der Reinigung mit dem Profilometer untersucht, da jedoch kein Reinraum für die Präparation zur Verfügung stand, kann es schnell zur erneuten Ablagerung von Staub auf der Probe kommen. Zudem besteht die Möglichkeit, dass fest sitzende Verunreinigungen nicht durch die Reinigung entfernt werden konnten.

Auf die Untersuchung der Rauheitsparameter der TCOs nach der Sauerstoffbehandlung wurde verzichtet. Es ist davon auszugehen, dass durch den Transport der Probe an Luft zum Profilometer und der Messung an Luft erneut Staub auf die Probe gelangt wäre. Hierdurch wäre es nicht möglich zu überprüfen, ob die Sauerstoffbehandlung tatsächlich die Verunreinigungen entfernt und die Rauspitzen auf der Probe vermindert.

9.1.2 Auswirkung des Sauerstoffplasmas auf die TCO-Substrateigenschaften

Der positive Nutzen der Sauerstoffbehandlung wurde von Tashkandi et al. belegt [141]. Die Autoren zeigten, dass die zusätzliche Plasma-Vorbehandlung des TCOs eine geringere Lochdichte in darauf abgeschiedenen CdS-Schichten gegenüber einer Standardreinigungsprozedur bewirkt. Aus diesem Grund wurden die am DAISY-SOL verwendeten Substrate ebenfalls mit einem Sauerstoffplasma gereinigt. Um zu überprüfen, ob die Plasmabehandlung mit den gewählten Parametern (vgl. Kapitel 7.1) effektiv Adsorbate von der Oberfläche befreit, wurden die Substrate vor und nach einer 10-minütigen Sauerstoffplasmareinigung mittels XPS untersucht. Auf der unbehandelten Probe ist anhand der C1s-Emissionslinie in Abbildung 9.3 deutlich das Vorhandensein von Kohlenwasserstoffen an der Oberfläche zu erkennen. Durch die zehnminütige Plasma-Behandlung werden auf allen TCOs die Kohlenwasserstoffe restlos entfernt. Dies erfolgt durch den mit der Plasmaquelle erzeugten aktiven Sauerstoff, der auf die Oberfläche der Proben beschleunigt wird und dort einerseits wie beim Ionenätzen Verunreinigungen entfernt, andererseits aber auch mit vorhandenen Kohlenstoffadsorbaten reagiert.

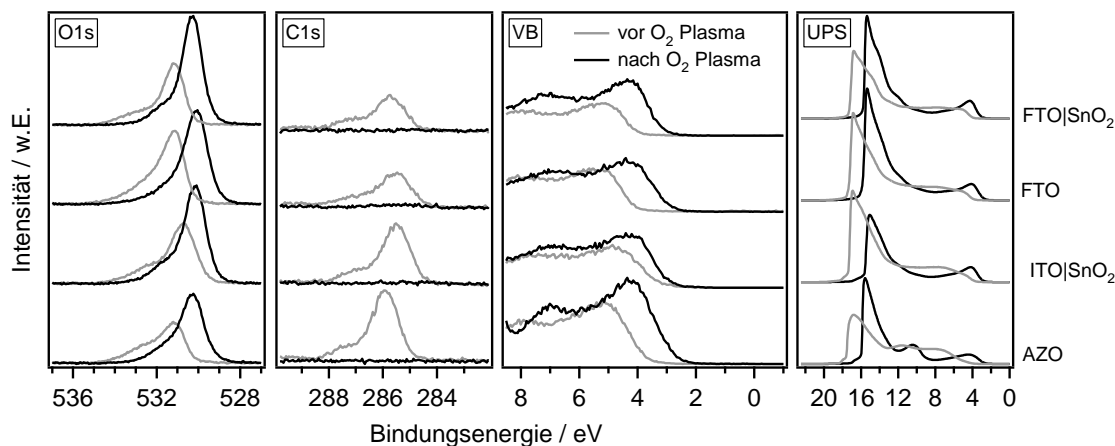


Abbildung 9.3.: XP-Detailspektren der O1s und C1s-Emissionslinien sowie die Valenzband- und UP-Spektren der verschiedenen TCO-Substrate vor und nach einer zehnminütigen Sauerstoffplasmabehandlung.

Neben der vollständigen Reinigung der Substratoberfläche werden weitere Veränderungen bei den TCOs beobachtet. Bei allen TCOs tritt aufgrund der Plasmabehandlung eine Verschiebung des Valenzbandmaximums, sowie der Kernemissionslinien zu geringeren Bindungsenergien auf. Die Zahlenwerte dieser in Abbildung 9.3 gezeigten Verschiebung des Valenzbandmaximums sind in Abbildung 9.4 für die einzelnen Substrate aufgetragen. Für die beiden FTO-Substrate sowie das AZO-Substrat ist die Verschiebung mit etwa 1 eV ähnlich groß. Nur für die ITO|SnO₂-Probe tritt eine geringere Verschiebung des Valenzbandmaximums von 0,3 eV auf, wobei der Endwert der Verschiebung von 2,9 eV für $E_{\text{VBM}} - E_{\text{F}}$ ähnlich groß ist, wie bei den anderen TCOs. Diese Verschiebungen sind einerseits auf die Entfernung der Kohlenwasserstoffadsorbate zurückzuführen. Ein Vergleich mit einem sauber geheizten FTO-Substrat ($E_{\text{VBM}} - E_{\text{F}} = 3,65$ eV) zeigt, dass die Verschiebung deutlich größer ist als erwartet. Für diese starke Veränderung des Fermi-niveaus kann entweder eine Dotierungsänderung im oberflächennahen Bereich oder eine Bandverbiegung infolge adsorbierter negativer Sauerstoffspezies verantwortlich sein. Eine Kompensation der n-Dotierung wird in AZO durch eine Bildung von Zink-Leerstellen hervorgerufen [142]. In SnO₂ hingegen ist die Bildung von Sauerstoff auf Zwischengitter-

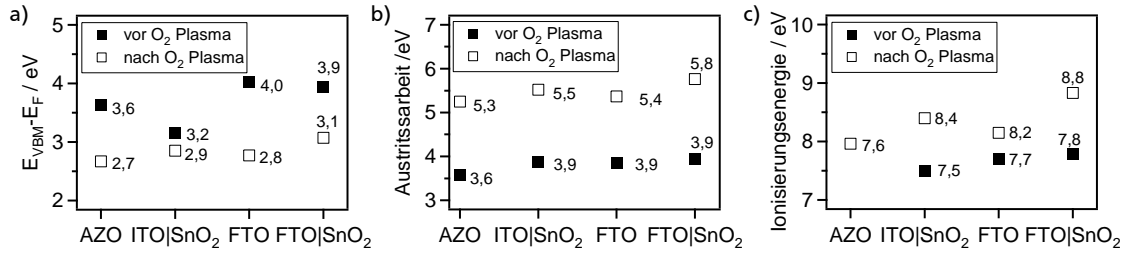


Abbildung 9.4.: Veränderung des Abstands zwischen Fermienergie und Valenzbandmaximum (a), der Austrittsarbeit (b) und der Ionisierungsenergie (c) der TCOs durch ein 10 minütiges Sauerstoffplasma.

plätzen relevant. Da für beide TCOs ähnliche Veränderungen der Lage des Fermi-niveaus beobachtet wurden, erscheint es unwahrscheinlich, dass das Sauerstoffplasma in einem Fall Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen erzeugt und im anderen Fall Zink-Leerstellen. Es ist wahrscheinlicher, dass negative Sauerstoffspezies an der TCO-Oberfläche adsorbiert werden. Je nach energetischer Lage der Adsorbate und des Fermi-niveaus im TCO findet ein Ladungstransfer zwischen TCO und den Adsorbaten statt. Das Fermi-niveau an der Substratoberfläche wird dann durch die adsorbierten Sauerstoffionen definiert und liegt daher für alle TCOs in einem ähnlichen Bereich.

Eine weitere Veränderung infolge der Sauerstoffplasmabehandlung wurde bei der Bestimmung der Austrittsarbeiten und Ionisierungsenergien aus UPS-Messungen beobachtet, die in Abbildung 9.4 aufgetragen sind. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Werte vor der Sauerstoffbehandlung aufgrund der Kohlenwasserstoffadsorbate wenig Aussagekraft besitzen. Trotzdem ist bei allen Substraten eine Vergrößerung der Austrittsarbeit um $1,7 \text{ eV} \pm 0,2 \text{ eV}$ zu beobachten. Dieser Unterschied ist durch die entfernten Kohlenwasserstoffadsorbate aber auch die besprochene Verschiebung des Fermi-niveaus zum Valenzbandmaximum zurückzuführen. Bei letztgenannter Verschiebung handelt es sich je nach TCO jedoch nur um $0,3 \text{ eV}$ beim ITO|SnO₂ bis maximal $1,2 \text{ eV}$ beim FTO. Demzufolge könnten die Austrittsarbeiten zusätzlich durch ein verändertes Ionisationspotential vergrößert worden sein. Die Vergrößerung der Austrittsarbeit des AZO durch eine O₂-Plasmabehandlung mittels PECVD wurde auch von Park et al. 2013 berichtet [143]. Sie erklären diese durch die Bildung einer amorphen AZO-Lage, die durch die Emission der metallischen Elemente und der Passivierung der Sauerstoff-Leerstellen erzeugt wird. Wie weit die Austrittsarbeit erhöht wird, hängt dabei von der Leistung und Dauer der Plasmabehandlung ab. Auch für ITO wurde in der Literatur über die Zunahme der Austrittsarbeit durch eine Sauerstoffbehandlung berichtet [144].

Wie angedeutet kann ein verändertes Ionisationspotential die zusätzliche Erhöhung der Austrittsarbeit erklären. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Elektronen, die bei der UPS-Messung aus dem TCO austreten, ein zusätzliches Dipolpotential durch die negative Ladung der Sauerstoffadsorbate überwinden müssen. Das dieses Szenario tatsächlich vorliegt, soll am Beispiel von AZO belegt werden. Die Ionisierungsenergie wird durch die Orientierung und die Oberflächenterminierung beeinflusst [145]. Das vorliegende AZO-Substrat besitzt, wie durch XRD-Messung bestimmt wurde, eine hexagonale Struktur mit einer Textur in (0001)-Richtung, wodurch eine Ionisierungsenergie von $6,9 \text{ eV}$ zu erwarten wäre [145]. Die um $0,7 \text{ eV}$ höhere Ionisierungsenergie muss somit durch eine veränderte Terminierung der Oberfläche hervorgerufen sein.

9.2 SnS-Schichteigenschaften auf verschiedenen TCOs

Auf die sauerstoffplasma-gereinigten TCOs wurde in der PVD-Kammer am DAISY-SOL durch thermisches Verdampfen SnS abgeschieden. Um eine hohe Vergleichbarkeit der SnS-Schichten zu erzielen, wurden die FTO-Proben mit und ohne Pufferschicht auf einem Probenhalter befestigt und die AZO und ITO-Probe ebenfalls auf einem Halter befestigt. Die ca. $1\text{ }\mu\text{m}$ dicken SnS-Schichten ($T_{\text{Substrat}} = 175\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Tiegel}} = 580\text{ }^\circ\text{C}$, Abstand Substrat-Quelle 125 mm) wurden unmittelbar nach der Deposition mit XPS- und UPS-Messungen charakterisiert. Wie in Abbildung 9.5 ersichtlich ist, unterscheiden sich die Spektren der SnS-Schichten nur geringfügig. Die Bindungsenergien der $\text{Sn}3d_{5/2}$ - und $\text{S}2p$ -Emissionslinie für die FTO- und ITO-Proben sind identisch, nur die Emissionslinien des SnS auf AZO liegen bei etwa 100 meV höherer Bindungsenergie. Aber auch dieser Unterschied liegt im Rahmen der Messungenauigkeit. Das aus der integralen Intensität berechnete Sn/S-Verhältnis zeigt ebenfalls keine signifikanten Unterschiede. Auf den FTO und ITO-Proben betrug das Sn/S-Verhältnis der SnS-Schicht 1,20 und auf AZO 1,25. Die Abweichung vom stöchiometrischen Wert ist, wie bereits in Kapitel 8.3 erwähnt, auf die verwendeten atomaren Empfindlichkeitsfaktoren zurückzuführen. Das in allen vier SnS-Schichten ausschließlich SnS vorliegt, konnte mit Ramanmessungen bestätigt werden. In den Spektren in Abbildung 9.6 sind nur Schwingungsbanden des SnS und keine SnS_2 - oder Sn_2S_3 -Fremdphasen vorhanden.

In den UP-Spektren in Abbildung 9.5 zeigt sich, dass die Sekundärelektronenkanten der SnS-Schichten aufeinander fallen und die SnS-Schichten somit sehr ähnliche Austrittsarbeiten im Bereich von $4,46\text{ eV} \pm 0,05\text{ eV}$ besitzen. Im Bereich des Valenzbandes sind jedoch Unterschiede zwischen den SnS-Schichten auf AZO bzw. $\text{ITO}|\text{SnO}_2$ und den SnS-Schichten auf FTO bzw. $\text{FTO}|\text{SnO}_2$ erkennbar.

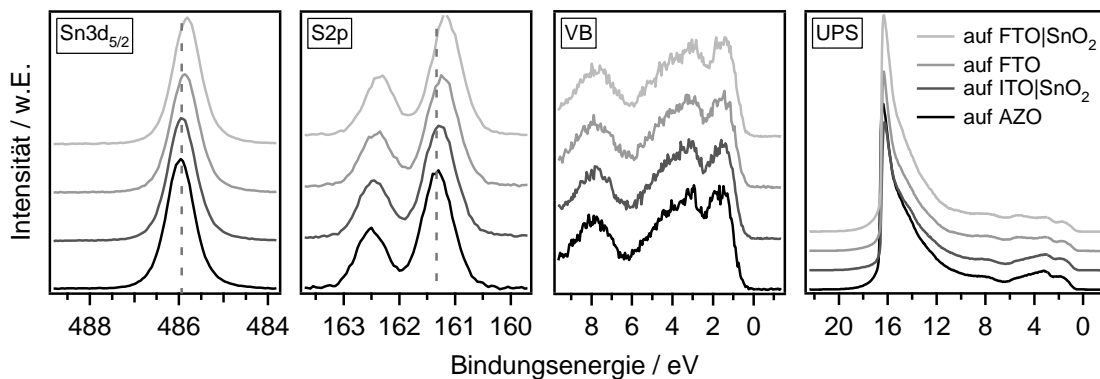


Abbildung 9.5.: XP-Detailspektren der $\text{Sn}3d_{5/2}$ - und $\text{S}2p$ -Emissionslinien sowie der Valenzband- und UP-Spektren von SnS auf verschiedenen TCO-Substraten.

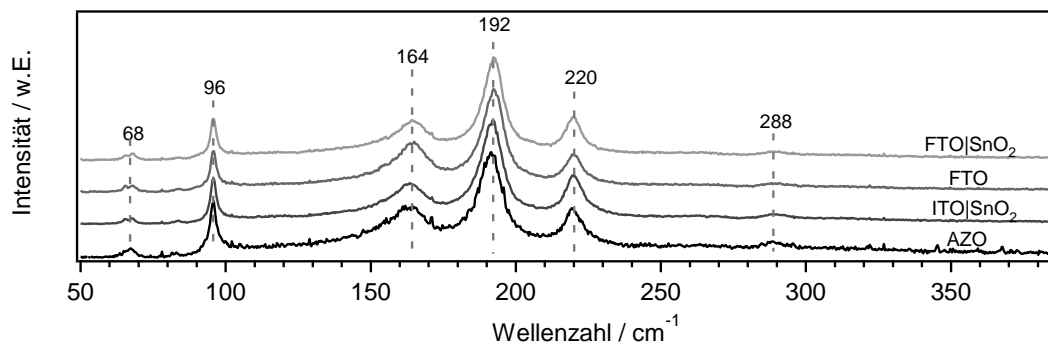


Abbildung 9.6.: Ramanspektren der SnS-Schichten auf AZO, $\text{ITO}|\text{SnO}_2$, FTO und $\text{FTO}|\text{SnO}_2$ -Substraten

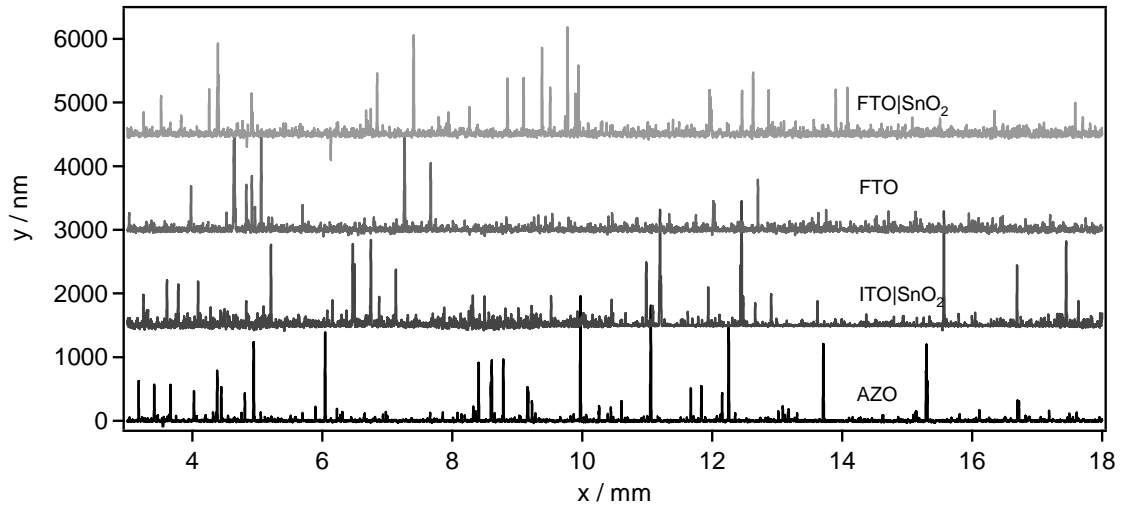


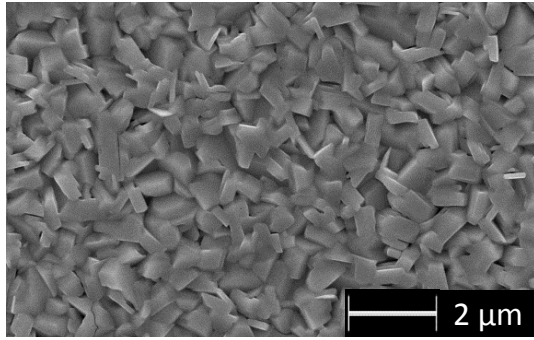
Abbildung 9.7.: Rauheitsprofile der SnS-Schichten auf den verschiedenen TCO-Substraten, die aus dem Primärprofil der Profilometermessung durch eine robuste Gaußsche Regression und einer Bandpassfilterung erhalten wurden.

Tabelle 9.2.: Rauheitsparameter der SnS-Schichten auf den verschiedenen TCO-Substraten, die aus den Rauheitsprofilen in Abbildung 9.7 bestimmt wurden. R_a arithmetischer Mittenrauwert, R_q quadratischer Mittenrauwert, R_z gemittelte Rautiefe und R_t Gesamthöhe des Rauheitsprofils

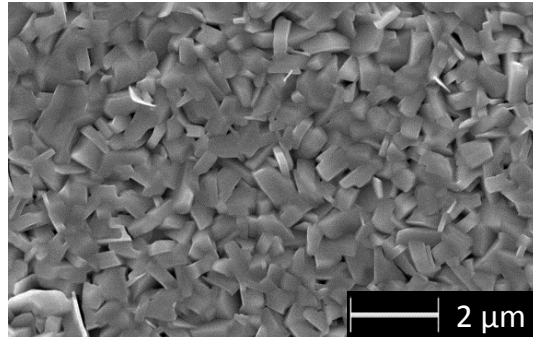
TCO	Messbereich x_1 [mm] - x_2 [mm]	R_a [nm]	R_q [nm]	R_z [nm]	R_t [nm]
AZO	3 - 18	30,3	68,3	419	2375
	6,1-8,3	10,4	17,4	127	218
ITO SnO ₂	3 - 18	51,3	88,6	500	2380
	13,7 - 15,5	12,6	20,8	138	192
FTO	3 - 18	34,8	60,9	364	2043
	4,0 - 4,5	20,4	29,4	161	161
FTO SnO ₂	3 - 18	40,9	73,4	443	2087
	5,0 - 6,0	23,1	31,9	173	218

Aufgrund der Tatsache, dass jeweils die SnS-Schichten auf den TCO-Substraten, die gleichzeitig beschichtet wurden, identisch sind, ist dies gegebenenfalls auf den Depositionsprozess zurückzuführen. Einerseits könnte die unter Umständen etwas unterschiedliche Substrattemperatur, wie später bei den REM-Untersuchungen ausführlicher diskutiert wird, ursächlich sein. Andererseits könnte bei den SnS-Schichten auf AZO bzw. ITO|SnO₂, da sie zeitnah nach einer neuen Tiegelbefüllung hergestellt wurden, ein etwas höherer Schwefelanteil enthalten sein, der jedoch aus den XPS-Messungen nicht hervorging.

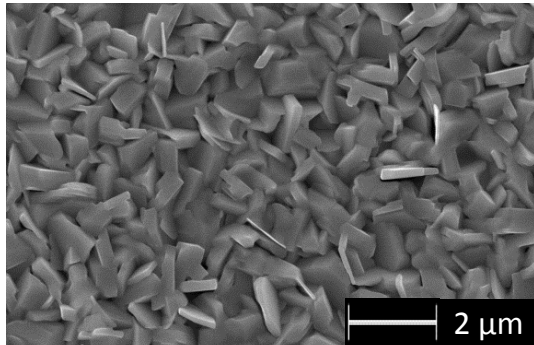
Um zu überprüfen, inwiefern die Rauheit der TCO-Substrate sich auf die Rauheit der SnS-Schichten auswirkt, wurden Profilometermessungen an den SnS-Schichten durchgeführt. Die Rauheitsprofile wurden aus den gemessenen Primärprofile bestimmt ($\lambda_s = 2,5 \mu\text{m}$ und $\lambda_c = 0,25 \text{ mm}$, vergleiche Kapitel 7.3) und sind in Abbildung 9.7 gezeigt. Auffällig sind die bei allen Substraten auftretenden Rauheitsspitzen mit bis zu 2400 nm Höhe. Diese sind wahrscheinlich auf SnS-Partikel zurückzuführen, die während der Abscheidung unverdampft aus dem Tiegel ausgeschleudert werden und auf dem Substrat landen. Durch sowohl die kleinen als auch die großen Rauheitsspitzen ergibt sich für die



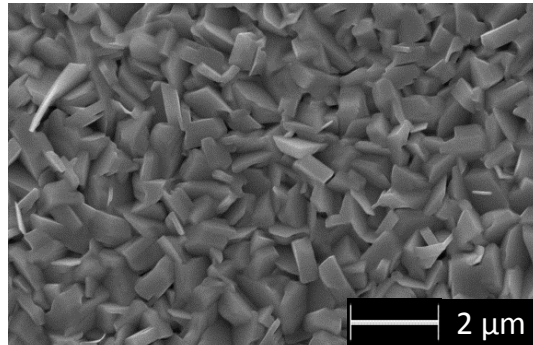
a) AZO|SnS; $d_K = 765 \text{ nm} \pm 141 \text{ nm}$



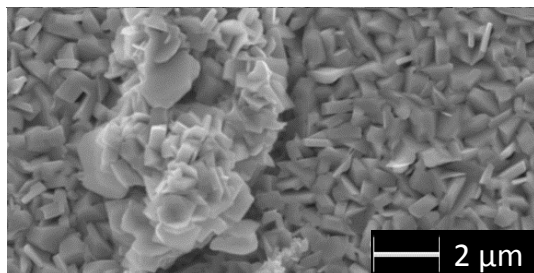
b) ITO|SnO₂|SnS; $d_K = 737 \text{ nm} \pm 153 \text{ nm}$



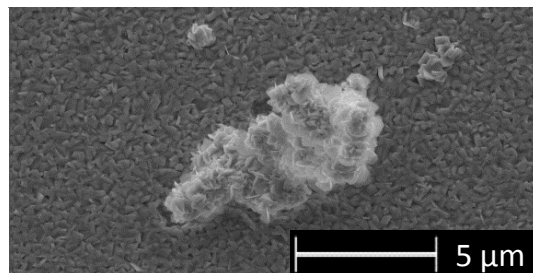
c) FTO|SnS; $d_K = 786 \text{ nm} \pm 144 \text{ nm}$



d) FTO|SnO₂|SnS; $d_K = 798 \text{ nm} \pm 168 \text{ nm}$



e) FTO|SnO₂|SnS



f) AZO|SnS

Abbildung 9.8.: Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen von ca. 1 μm dicken SnS-Schichten auf den verschiedenen TCOs. In den Bildunterschriften ist die mittlere Korngröße d_K angegeben, die mit dem Programm Lince bestimmt wurde.

SnS-Schicht auf AZO der geringste arithmetische Mittenrauwert von 30 nm, gefolgt von SnS auf FTO, FTO|SnO₂ und schließlich auf ITO|SnO₂ mit 51,3 nm. Die Rauheitsparameter wurden zusätzlich auch in kleineren Messbereichen ausgewertet, in denen möglichst wenig Rauheitsspitzen auftraten. Hier zeigt sich, dass die SnS-Schicht auf AZO erneut den niedrigsten arithmetischen Mittenrauwert von nur 10,4 nm besitzt, dicht gefolgt von SnS auf ITO|SnO₂ mit 12,6 nm. Die SnS-Schichten auf FTO und FTO|SnO₂ liegen mit Werten von 20,4 nm und 23,4 nm deutlich höher. Dieser Trend und auch die Größenordnung von R_a passt zu den in Abschnitt 9.1.1 besprochenen Rauheitsparametern der TCO-Substrate mit der Ausnahme, dass das Substrat ITO|SnO₂ und nicht AZO den geringsten Wert für den arithmetischen Mittenrauwert aufwies. Die Rauheit des Substrats wirkt sich somit unmittelbar auf die der SnS-Schicht aus. Jedoch überschatten die durch die Herstellungsmethode verursachten SnS-Partikel diese Korrelation.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 9.8 a)-d) zeigen, dass keine signifikanten morphologischen Unterschiede zwischen den SnS-Schichten auf verschiedenen TCOs existieren.

Auf AZO und ITO|SnO₂ sind die SnS-Körner etwas kleiner. Dies könnte auf das dickere Glassubstrat gegenüber den FTO-Proben zurückzuführen sein. Da für alle Proben die gleiche Temperatur der Probenhalterung verwendet wurde, könnte dies bei einem dickeren Glassubstrat zu einer etwas geringen Substrattemperatur führen als bei dünnerem Glas und damit zu etwas kleineren SnS-Körnern. Auf allen Proben konnten die bei den Rauheitsmessungen vermuteten SnS-Partikel beobachtet werden. Abbildung 9.8 e) und f) zeigen diese beispielhaft für die FTO|SnO₂|SnS- und AZO|SnS-Probe. Die Partikel stehen deutlich aus der Schicht heraus. Es sind zudem um die Partikel herum Bereiche mit geringerer SnS-Schichtdicke erkennbar. Die SnS-Partikel sind demnach zu einem frühen Zeitpunkt der SnS-Deposition auf die Probe gelangt und haben im weiteren Verlauf der Bedampfung eine Abschattung bewirkt. Diese Partikel erklären auch die in den Rauheitsprofilen beobachteten Rauspitzen von bis zu 2380 nm Höhe.

9.3 SnS-Schichteigenschaften auf TCO|CdS-Proben

Für die folgenden Untersuchungen wurden die vier verschiedenen TCOs vor dem SnS-Depositionsschritt zunächst mit einer 50 nm dicken CdS-Pufferschicht beschichtet. Im Gegensatz zum Wachstum des SnS auf den verschiedenen TCO Substraten, ist beim Wachstum von CdS auf den TCOs ein unterschiedliches Verhalten zu bemerken. Das CdS wächst, wie in Kapitel 11.1.1 gezeigt wird, mit einer $\langle 0001 \rangle$ -Textur auf dem AZO-Substrat auf. Aufgrund dieser Textur sind die Austrittsarbeit als auch die Form der XP-Spektren im Vergleich zu den CdS-Schichten auf den anderen TCOs verändert (siehe Ab-

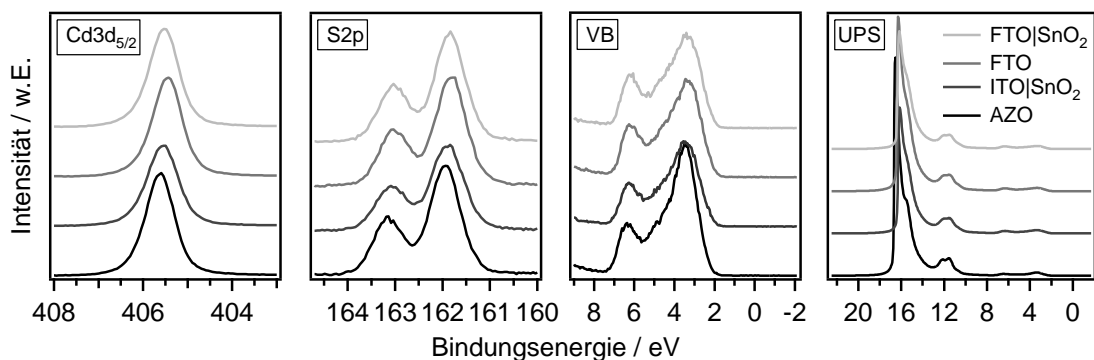


Abbildung 9.9.: XP-Detailspektren der Cd3d_{5/2}- und S2p-Emissionslinien sowie der Valenzband- und UP-Spektren von CdS auf verschiedenen TCOs.

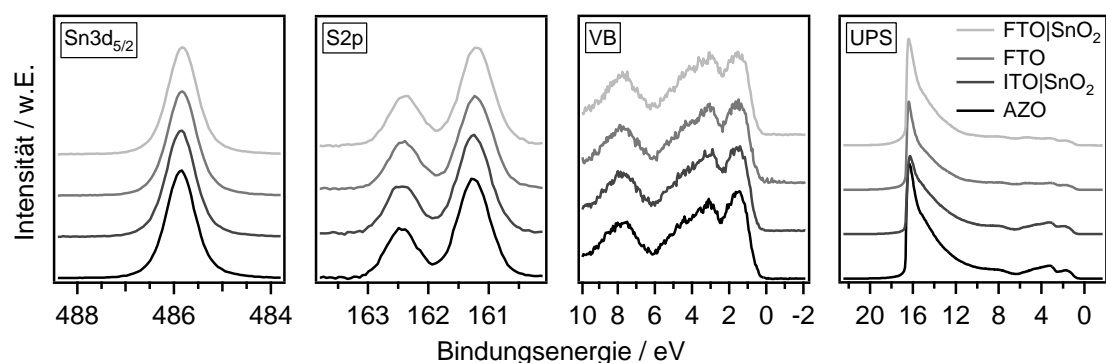


Abbildung 9.10.: XP-Detailspektren der Sn3d_{5/2}- und S2p-Emissionslinien sowie der Valenzband- und UP-Spektren von SnS auf verschiedenen TCO|CdS-Proben.

bildung 9.9). Während die CdS-Schicht auf AZO eine Austrittsarbeit von 4,45 eV besitzt, ist diese auf den anderen TCOs um ca. 300 meV höher. Ähnliche Werte für die Austrittsarbeit von CSS-CdS auf AZO ($\varphi = 4,39\text{--}4,48\text{ eV}$) bzw. FTO ($\varphi = 4,66\text{--}4,7\text{ eV}$) wurden auch von Schaffner beobachtet [146], die diesen Unterschied auf die Vorzugsorientierung der CdS-Schicht auf AZO zurückführte. Die Vorzugsorientierung der CdS-Schicht auf dem AZO-Substrat hat jedoch keinen Einfluss auf die Eigenschaften der aufwachsenden SnS-Schicht. Wie aus den XP-Spektren in Abbildung 9.10 ermittelt wurde, liegt das Sn/S-Verhältnis für alle SnS-Schichten in einem Bereich von 1,25 bis 1,27. Der Abstand zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum sowie die Austrittsarbeit sind mit Werten zwischen 0,44 eV bis 0,54 eV bzw. 4,5 eV bis 4,6 eV ebenfalls unabhängig vom verwendeten TCO-Frontkontakt.

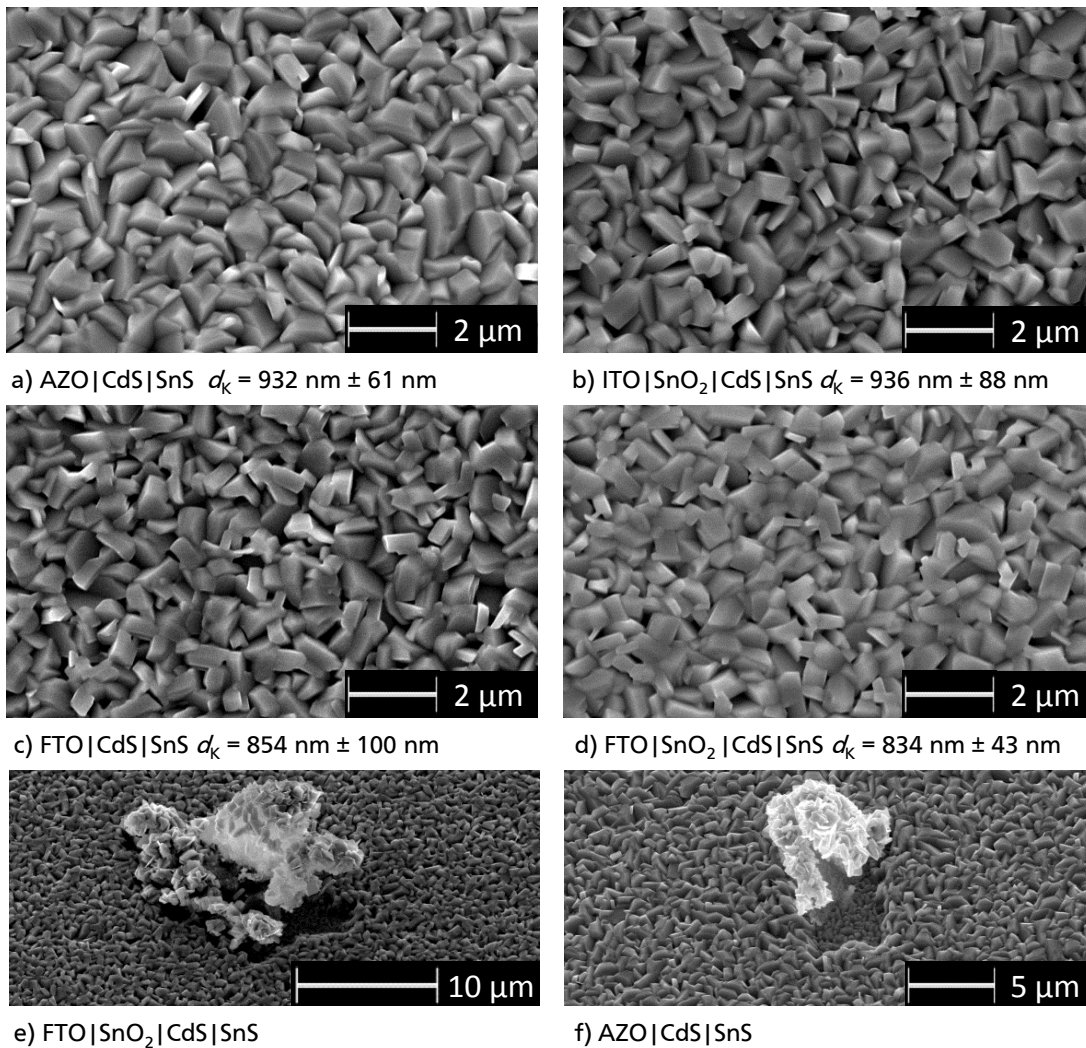


Abbildung 9.11.: Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen von ca. $1\text{ }\mu\text{m}$ dicken SnS-Schichten auf TCO|CdS-Substraten. In den Bildunterschriften ist die mittlere Korngröße d_K angegeben, die mit dem Programm Lince bestimmt wurde.

Auch die in Abbildung 9.11 a)-d) gezeigte Morphologie der SnS-Schichten auf den verschiedenen TCO|CdS-Proben zeigt keine Unterschiede. Wie auf den TCO|SnS-Proben wurden auch auf den Proben mit zusätzlicher CdS-Pufferschicht SnS-Partikel vorgefunden (Abbildung 9.11 e)-f)). Im Gegensatz zu den TCO|SnS-Schichten bilden sich beim Aufbringen des Rückkontaktes nun keine TCO|Au-Kontakte mehr, die zu einem Kurzschluss der Solarzelle führen. Statt dessen entstehen CdS|Au-

Kontakte, die die Leckströme deutlich verringern. Auf diese Weise sollte es möglich sein homogenere Solarzellen auf einer Probe zu erhalten.

9.4 Solarzellen

Die TCO|SnS-Schichten wurden mit je sechs 1x1 mm und drei 2x2 mm großen Goldkontakten zu Solarzellen komplettiert. Die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien ausgewählter 1x1 mm Solarzellen in Abbildung 9.12 zeigen, dass lediglich mit einem AZO-Frontkontakt ein gleichrichtendes Verhalten im Spannungsbereich von -100 mV bis 100 mV erhalten wurde. Allerdings konnte dies nur für eine der insgesamt 6 Solarzellen beobachtet werden, deren Wirkungsgrad mit 0,09 % sehr gering ist. Auch bei dieser Solarzelle treten hohe Leckströme auf, so dass lediglich eine Leerlaufspannung von 23 mV gemessen werden konnte, während die Kurzschlussstromdichte von $14,9 \text{ mA/cm}^2$ recht gut ist. Für die Solarzellen mit ITO|SnO₂, FTO und FTO|SnO₂ Frontkontakt wurden lediglich ohmsche Abhängigkeiten gemessen. Ursächlich hierfür sind wahrscheinlich die mit dem Profilometer und REM nachgewiesenen Partikel. Die durch die Abschattung bei der weiteren Bedampfung entstehenden Bereiche mit geringer SnS-Dicke oder ganz ohne SnS verringern die Funktionsfähigkeit der Solarzelle. Beim nachfolgenden Besputtern mit dem Goldrückkontakt entstehen, wie in Abbildung 9.12 schematisch veranschaulicht, direkte Kontakte zwischen dem TCO und dem Gold, die das überwiegend ohmsche Verhalten der Solarzellen erklären. Hierfür spricht auch die Tatsache, dass die 4 mm^2 großen Solarzellen ausnahmslos, auch bei den AZO|SnS|Au-Solarzellen eine ohmsche Strom-Spannungs-Charakteristik zeigten. Die Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein von Partikel, die zu Kurzschlüssen führen, steigt mit zunehmender Fläche der Solarzelle.

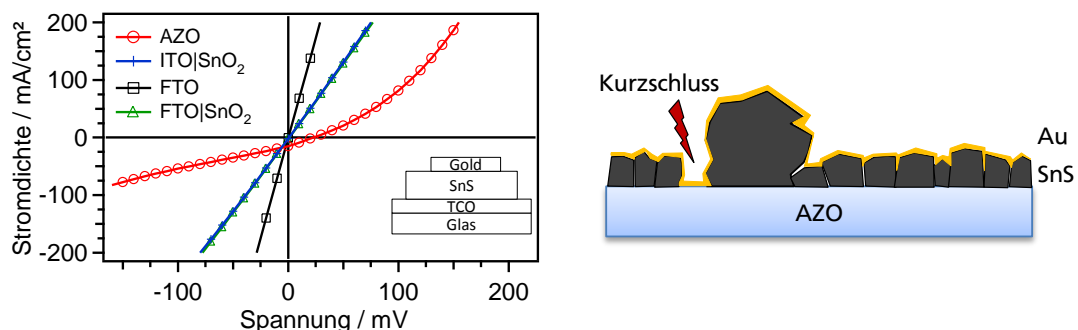


Abbildung 9.12.: Strom-Spannungs-Kennlinien von Solarzellen mit verschiedenen TCO-Frontkontakten sowie schematische Darstellung der TCO|SnS|Au-Solarzelle mit direkter leitfähiger Verbindung zwischen TCO und Au.

Aufgrund der vielen Kurzschlüsse wurden weitere Solarzellen hergestellt, bei denen die TCOs vor der SnS-Abscheidung mit einer ca. 50 nm dicken CdS-Schicht beschichtet wurden. Die CdS-Pufferschicht minimiert effizient Leckströme, wie in Kapitel 11.1 genauer erläutert wird und in Abbildung 9.13 schematisch dargestellt ist. Bei diesen Proben wurde das Gold flächendeckend aufgebracht und mit einem Skalpell in 4 mm x 4 mm große Solarzellen mechanisch unterteilt. Diese Art der Solarzellenstrukturierung kann gegebenenfalls zu veränderten Solarzellenkennwerten führen. Beim mechanischen Kratzen können Leckströme am Rand auftreten, die den p-n-Kontakt überbrücken. Insofern sind die beiden Probenreihen nicht direkt miteinander vergleichbar. Trotzdem kann der Einfluss des TCO-Frontkontaktes innerhalb dieser Probenserie analysiert werden.

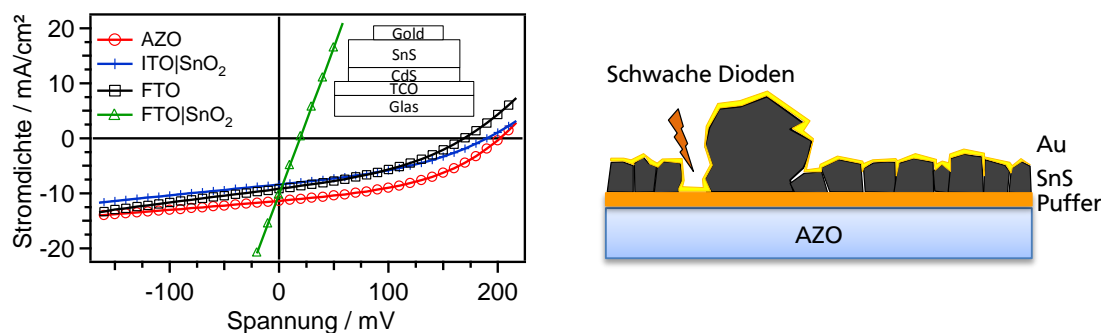


Abbildung 9.13.: Strom-Spannungs-Kennlinien von Solarzellen mit verschiedenen TCO-Frontkontakten und CdS-Pufferschicht sowie schematische Darstellung der TCO|CdS|SnS|Au-Solarzelle mit schwacher Diode CdS|Au.

Tabelle 9.3.: Kennwerte der SnS-Solarzellen mit verschiedenen TCO-Frontkontakten sowie CdS-Pufferschicht (aktive Zellfläche 16 mm^2).

TCO	Heizschritt	η [%]	FF [%]	j_{SC} [mA/cm^2]	U_{OC} [mV]
AZO	-	0,39	25,7	8,1	185
	5 min, 200 °C	0,9	43,0	11,4	202
ITO SnO ₂	-	0,49	35,3	7,3	190
	5 min, 200 °C	0,60	37,6	8,4	190
FTO	-	0,44	33,6	8,1	159
	5 min, 200 °C	0,57	36,7	9,2	169
FTO SnO ₂	-	0,02	24,7	2,69	23
	5 min, 200 °C	0,07	25,9	8,5	34

Zunächst kann festgestellt werden, dass mit dieser Bauelementstruktur alle Solarzellen – außer der mit FTO|SnO₂-Frontkontakt – ein Diodenverhalten zeigen. Die Solarzelle auf ITO|SnO₂ zeigt zunächst den höchsten Wirkungsgrad von 0,49 % gefolgt von den auf FTO und AZO. Die Kenndaten der Solarzellen konnten, wie Tabelle 9.3 zeigt, bei diesen Proben durch einen fünfminütigen Heizschritt auf einer Heizplatte bei 200 °C nochmals verbessert werden. Die Kennlinien der Solarzellen nach diesem Heizschritt sind in Abbildung 9.13 gezeigt. Die Solarzelle mit AZO-Frontkontakt zeigt bei der Kurzschlussstromdichte, der Leerlaufspannung, dem Füllfaktor und damit schließlich auch beim Wirkungsgrad die höchsten Werte.

Unabhängig vom verwendeten TCO-Frontkontakt ist es somit aufgrund der nachteilhaften Morphologie der SnS-Schichten nicht möglich, homogene, reproduzierbare und vor allem funktionierende SnS-Solarzellen herzustellen. Bei Verwendung einer CdS-Pufferschicht zeigt sich, dass die SnS-Solarzelle mit AZO-Frontkontakt die besten Kennwerte besitzt. Allerdings wurde nur je eine Probe mit insgesamt drei Solarzellen für jeden Frontkontakt angefertigt und untersucht. Um die beobachteten Ergebnisse statistisch zu untermauern, sollten weitere Proben hergestellt werden.

9.5 Die Bandanpassung ZnO:Al|SnS

Zur Untersuchung der Bandanpassung an der Grenzfläche AZO|SnS, wurde SnS auf einem AZO-Substrat vom Fraunhofer IST sukzessive abgeschieden. Das AZO-Substrat wurde nach der Standard-Reinigungsprozedur am DAISY-MAT gesäubert (vgl. 7.1) und nach dem Einschleusen ins integrierte

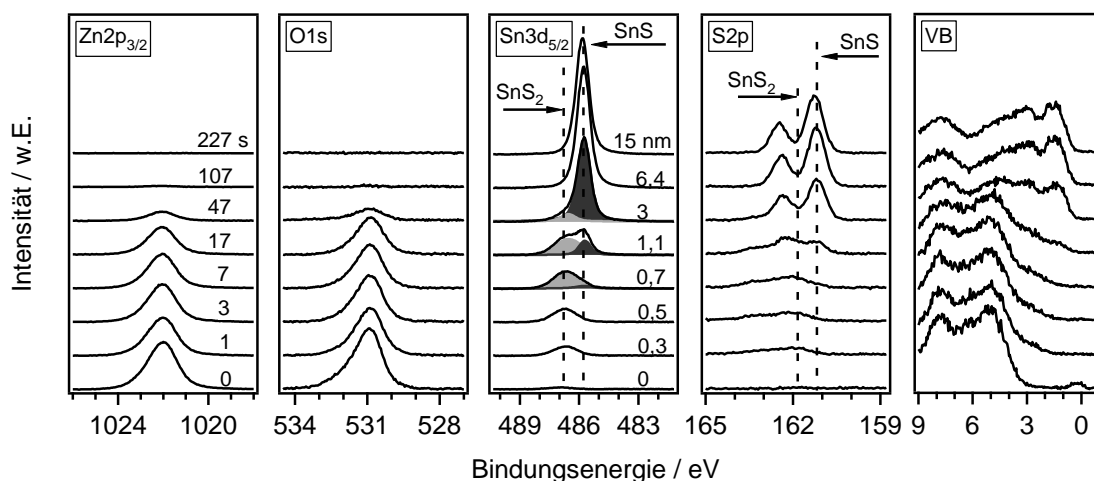


Abbildung 9.14.: XP-Detailspektren beim sukzessiven Abscheiden von SnS auf AZO. Gezeigt sind die $\text{Zn}2p_{3/2}$, $\text{O}1s$, $\text{Sn}3d_{5/2}$ und $\text{S}2p$ Emissionslinien sowie die Valenzbandspektren (VB). Die Depositionszeiten sind im $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Graphen und die Schichtdicken der SnS-Schicht im $\text{Sn}3d_{5/2}$ -Graphen angegeben.

System einem Heizschritt unterzogen. Dieser wurde bei einer Substrattemperatur von 400°C mit einem Sauerstofffluss von 2 sccm und einem Druck von $3,5 \cdot 10^{-3}$ mbar für 30 min durchgeführt. Die anschließende XPS-Messung zeigte danach ein sehr geringes Kohlenstoffsignal. Auf diese gereinigte AZO-Schicht wurde das SnS aufgedampft. Die SnS-Deposition erfolgte dabei mit einem konischen Tiegel ohne Knudsenaufsatz mit einer Tiegeltemperatur von 570°C und einer Proben­temperatur von 250°C .

Die nach jedem Depositionsschritt gemessenen XP-Spektren sind in Abbildung 9.14 gezeigt. Mit zunehmender Depositionszeit ist eine Intensitätszunahme der $\text{Sn}3d_{5/2}$ - und $\text{S}2p$ -Emissionslinien zu beobachten, während die $\text{Zn}2p_{3/2}$ - und $\text{O}1s$ -Emissionen abnehmen und nach einer Beschichtungsdauer von 107 s schließlich verschwinden. Die Bindungsenergie der $\text{Sn}3d_{5/2}$ -Elektronen beträgt bei den ersten drei Depositionsschritten 486,6 eV. Nach 17 s Bedampfungszeit ist deutlich das Vorhandensein einer zweiten Sn-Emissionslinie bei 485,7 eV zu erkennen, die nach weiteren 30 s dominiert. Beim Schwefel ist ebenfalls nach 17 s zusätzlich zu der zuerst aufgetretenen Emissionslinie bei 162,4 eV eine weitere Linie bei einer Bindungsenergie von 161,4 eV zu beobachten. Diese ist nach 30 s deutlich intensiver als die bei höherer Bindungsenergie. Durch einen Vergleich der Lage der Bindungsenergien mit Literaturdaten [127], sowie eigenen Daten (vergleiche Kapitel 8.2) lässt sich schlussfolgern, dass zunächst auf dem AZO SnS_2 gebildet wird. Erst nach einer Aufdampfzeit von 17 s entsteht SnS. Aufgrund der sehr intensiven $\text{Sn}3d_{5/2}$ -Linie für SnS ist zunächst nicht klar, ob das SnS_2 an der Grenzfläche bestehen bleibt oder bei der weiteren Abscheidung infolge der Substrattemperatur in SnS umgewandelt wird. Diese Frage wird an späterer Stelle dieses Kapitels nochmals aufgegriffen. Mit den Ergebnissen eines Sputtertiefenprofils wird gezeigt, dass die SnS_2 -Schicht an der Grenzfläche bestehen bleibt.

Das Verdampfungsverhalten von SnS wurde bereits in Kapitel 4.1 beschrieben. Laut den Ergebnissen von Johnson et al. [55] und Piacente et al. [8] sollte eine stöchiometrische SnS-Abscheidung möglich sein, da Sekundärphasen im SnS-Pulver wie SnS_2 sich zu Sn_2S_3 und Sn_2S_3 sich zu SnS und S beim Verdampfen zersetzen. Insbesondere SnS_2 lässt sich nicht stöchiometrisch verdampfen, so dass für die anfängliche Bildung des SnS_2 beim Aufdampfen auf AZO eine Reaktion von SnS und Schwefel oder von metallischem Zinn und Schwefel in Betracht gezogen werden muss.

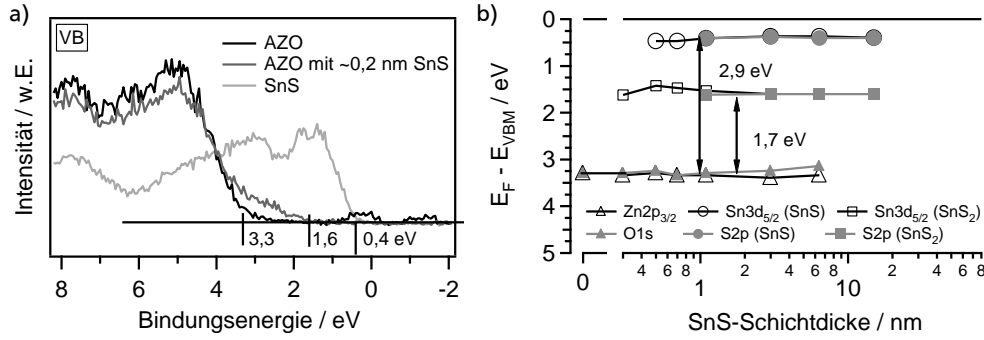


Abbildung 9.15.: a) Valenzbandspektren der AZO, der SnS sowie der AZO-Schicht mit 0,2 nm SnS zur Bestimmung der Lage des Valenzbandmaximum. b) Veränderung der Bindungsenergien mit der Depositionszeit für die verschiedenen Emissionslinien.

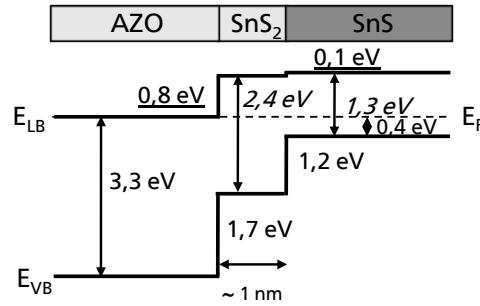


Abbildung 9.16.: Experimentell ermittelte Bandanpassung an der Grenzflächen AZO|SnS mit der Grenzflächenphase SnS₂. Gemessene Werte sind normal, Literaturwerte kursiv gedruckt und berechnete Werte unterstrichen.

Zur Ermittlung der Bandanpassung wird, wie in Kapitel 5.2.1 beschrieben, die Entwicklung der Bindungsenergien aller untersuchten Emissionslinien betrachtet. Hierzu werden zunächst die materialspezifischen Kenngrößen von reinem SnS, SnS₂ und AZO durch Berechnung des Abstandes zwischen Bindungsenergien der Kernemissionen und $E_{VBM} - E_F$ ermittelt. Die Bestimmung des Abstandes $E_{VBM} - E_F$ ist in Abbildung 9.15 gezeigt. Im Falle des SnS₂ wurde hierfür das Valenzbandspektrum nach dem ersten Depositionsschritt verwendet. Alle Rumpfemissionslinien wurden anschließend um den entsprechenden materialspezifischen Kennwert korrigiert und sind in Abbildung 9.15 über der Schichtdicke aufgetragen. Die Schichtdickenberechnung wurde nach Gleichung (5.6) aus Kapitel 5.2.1 anhand der Dämpfung der $Zn2p_{3/2}$ -Emissionslinie durchgeführt. Die dafür benötigte mittlere freie Weglänge der $Zn2p_{3/2}$ -Elektronen in SnS wurde mit dem Programm NIST unter Verwendung der Stöchiometrie und Dichte des SnS zu 1,73 nm berechnet. Der Valenzbandoffset zwischen AZO und SnS₂, der aus dieser Auftragung abgelesen werden kann, beträgt demnach 1,7 eV und der zwischen SnS₂ und SnS 1,2 eV. In keinem der Materialien ist jedoch eine Bandverbiegung zu beobachten. Unter Verwendung der Bandlücken $E_{G, SnS} = 1,3$ eV [47], $E_{G, AZO} = 3,7$ eV [147] und $E_{G, SnS_2} = 2,4$ eV für thermisch verdampftes SnS₂ [120] ergibt sich die in Abbildung 9.16 gezeichnete Bandanpassung. Zwischen AZO und SnS₂ wird demnach ein Leitungsbandoffset von 0,8 eV und zwischen SnS₂ und SnS ein Offset von 0,1 eV erhalten. Die Bandanpassungen AZO|SnS₂ und SnS₂|SnS entsprechen damit dem Typ II. Aufgrund der elektronischen Lage der Bänder der SnS₂-Schicht sowie der geringen Schichtdicke kann davon ausgegangen werden, dass die SnS₂-Schicht den Stromtransport nicht beeinträchtigt. Jedoch kann es natürlich an den Grenzflächen eine erhöhte Defektdichte geben, die die

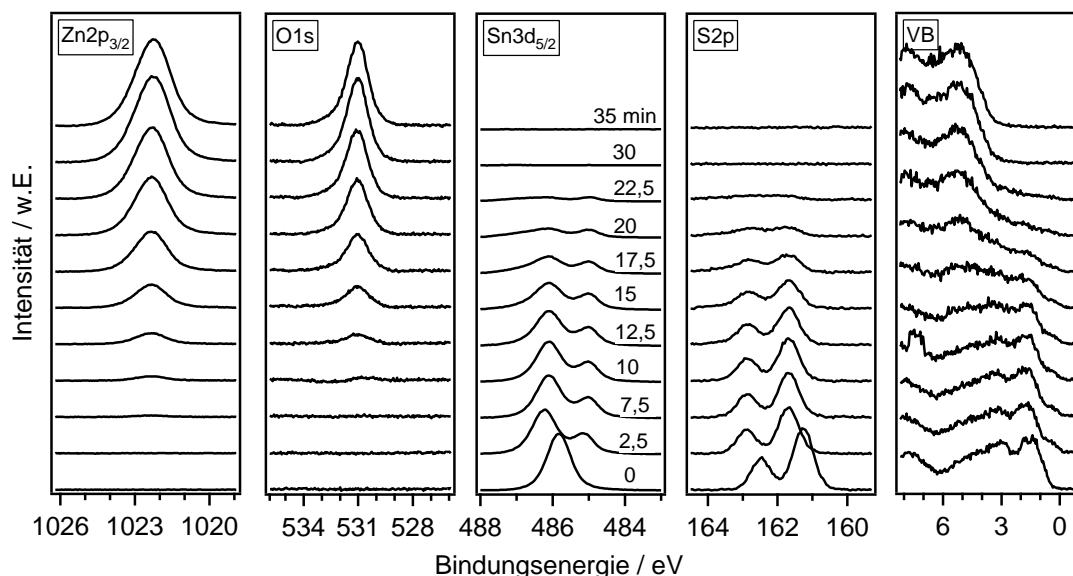


Abbildung 9.17.: XP-Detailspektren beim Sputtertiefenprofil der AZO|SnS-Probe. Die Sputterzeit ist im Graphen der $\text{Sn}3d_{5/2}$ -Emissionslinie in Minuten angegeben

Rekombination der Ladungsträger begünstigt und so die Leerlaufspannung verringert. Für die Leerlaufspannung muss insbesondere auch aufgrund des sehr hohen Leitungsbandoffsets zwischen AZO und SnS von 0,9 eV mit einem geringen Wert gerechnet werden.

Bandanpassungen zwischen Aluminium-dotiertem ZnO und SnS sind bisher nicht in der Literatur zu finden. Zwischen undotiertem ZnO und SnS wurde das Banddiagramm von Shimizu et al. im Rahmen einer Posterpräsentation beim MRS Spring Meeting 2011 in San Francisco vorgestellt, welches mittels XPS-Messungen bestimmt wurde [148]. Die als Typ I einzustufende Bandanpassung besitzt einen Leitungsbandoffset von -0,3 eV und einen Valenzbandoffset von 1,7 eV. Da die Autoren die Banddiskontinuitäten aus den Valenzbandspektren bestimmt haben, konnte weder die Bandverbiegung bestimmt, noch die Bildung einer Grenzflächenphase von SnS_2 beobachtet werden. Zudem verwendeten die Autoren die Methode des Sputtertiefenprofils. Wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, kann dies die Zusammensetzung im SnS stark verändern, wodurch die Bestimmung akkurater Bandoffsets schwierig ist.

An dieser Stelle soll auf die Frage zurückgekommen werden, ob die an der Grenzfläche gebildete SnS_2 -Schicht im Verlauf der weiteren Abscheidung bestehen bleibt oder gegebenenfalls zu SnS umgewandelt wird. Zur Klärung dieser Frage wurde ein Sputtertiefenprofil aufgenommen. Dazu wurde die AZO|SnS-Probe jeweils für 2,5 min mit Argon gesputtert (1 keV; 4x4 mm Rastergröße) und nach jedem Sputterschritt mit XPS-Messungen charakterisiert. Dieser Zyklus aus Sputtern und Messen wurde solange wiederholt, bis nur noch Messsignale des AZO-Substrats detektiert wurden. Die Detailspektren mit zunehmender Sputterzeit sind in Abbildung 9.17 dargestellt.

Unmittelbar nach dem erstem Sputterschritt verschiebt sich die $\text{Sn}3d_{5/2}$ -Emissionslinie um 360 meV hin zu höherer Bindungsenergie und es tritt eine zweite $\text{Sn}3d_{5/2}$ -Emissionslinie bei 485,1 eV auf, wie in der Darstellung in Abbildung 9.18 deutlicher zu erkennen ist. Beim Schwefel ist ebenfalls wie beim Zinn eine Verschiebung um 360 meV zu höherer Bindungsenergie zu beobachten. Jedoch tritt hier keine zusätzliche Emissionslinie bei geringerer Bindungsenergie auf. Zudem ist zu beobachten, dass das Valenzbandspektrum nun schon bei etwa 0 eV beginnt. Dies lässt darauf schließen,

dass beim Sputtern der SnS-Probe mit Argon ein präferentielles Herauslösen des Schwefel stattfindet. Durch diesen Schwefelverlust wird einerseits das SnS stärker n-dotiert, wodurch die Verschiebung des Valenzbandmaximums und der Zinn- und Schwefelemissionen zu höherer Bindungsenergie bewirkt wird. Zudem entsteht auch elementares Zinn in oberflächennahen Bereichen, was den Verlauf des Valenzbandmaximums bei 0 eV und das Auftreten der zweiten Sn3d_{5/2}-Emissionslinie bei 485,1 eV erklärt. Literaturdaten für die Sn3d_{5/2}-Linie (484,6 eV- 485,2 eV [111]) des metallischen Sn bestätigen dies. Diese Schlussfolgerung wird zudem auch durch das Sn/S-Verhältnis gestützt, das bei Verwendung beider Sn-Linien 1,7-1,9 beträgt, während bei Verwendung nur der dem SnS zugeordneten Komponente bei höherer Bindungsenergie ein Verhältnis von 1,2 berechnet wird. Aufgrund dieser Veränderung der Zusammensetzung der SnS-Schicht sind Sputtertiefenprofile nicht zur Bestimmung von Bandanpassungen geeignet.

Um nun zu beurteilen, ob in Grenzflächennähe die SnS₂-Komponente auftritt, sollen die Sn3d_{5/2}-Emissionslinien genauer betrachtet werden. Aus den in Abbildung 9.18 aufgetragenen normierten Sn3d_{5/2}-Linien wird deutlich, dass tatsächlich mit zunehmender Sputterdauer eine dritte Emissionslinie auftritt. Diese liegt bei einer Bindungsenergie von ca. 487 eV, die im Bereich der für SnS₂ angegebenen Literaturwerte liegt (486,9 eV,[149]). Demzufolge bleibt die zu Beginn gebildete SnS₂-Schicht während des weiteren Depositionsprozesses an der Grenzfläche erhalten und das in Abbildung 9.16 gezeichnete Banddiagramm bleibt bestehen.

9.6 Die Bandanpassung SnS|ITO

Zur Herstellung von SnS-Solarzellen in Substratkonfiguration ist es notwendig auf die SnS-Schicht einen Frontkontakt aufzubringen. Die besten optischen und elektronischen Eigenschaften der TCOs werden dabei bei sehr hohen Substrattemperaturen erhalten [150]. Diese konnten jedoch nicht eingesetzt werden, da dies zu einer Reevaporation des SnS vom Substrat führen würde. Statt dessen wurde die Sputterdeposition der TCOs bei Raumtemperatur durchgeführt. Bei diesen Voraussetzungen bietet ITO bessere Transmissions- und Leitfähigkeitswerte als AZO [150]. Aus diesem Grund wurde zur Untersuchung der elektronischen Bandstruktur zwischen Zinnsulfid SnS und ITO ebenfalls ein Grenzflächenexperiment am DAISY-MAT durchgeführt. Hierfür wurde zunächst die SnS-Schicht in der PVD-Kammer auf einem ITO-Substrat (*Delta Electronics*) präpariert ($T_{\text{Substrat}} = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Tiegel}} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, Abstand Substrat-Quelle 125 mm). Anschließend wurde ITO mittels Kathodenzerstäubung bei Raum-

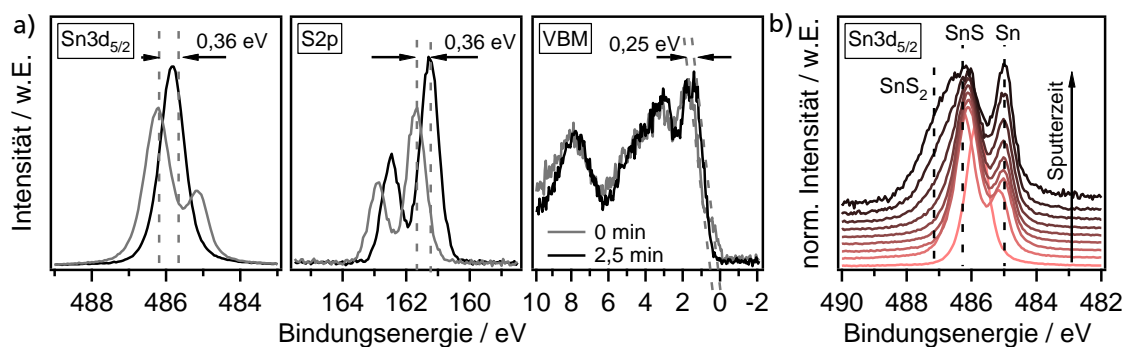


Abbildung 9.18.: a) Vergrößerte Darstellung der XP-Detailspektren vor (0 min) und nach dem 1. Sputterschritt (2,5 min) aus Abbildung 9.17. b) normierte Darstellung der Sn3d_{5/2}-Spektren, bei der zusätzlich zu der SnS und Sn-Komponente das Auftreten von SnS₂ erkennbar ist.

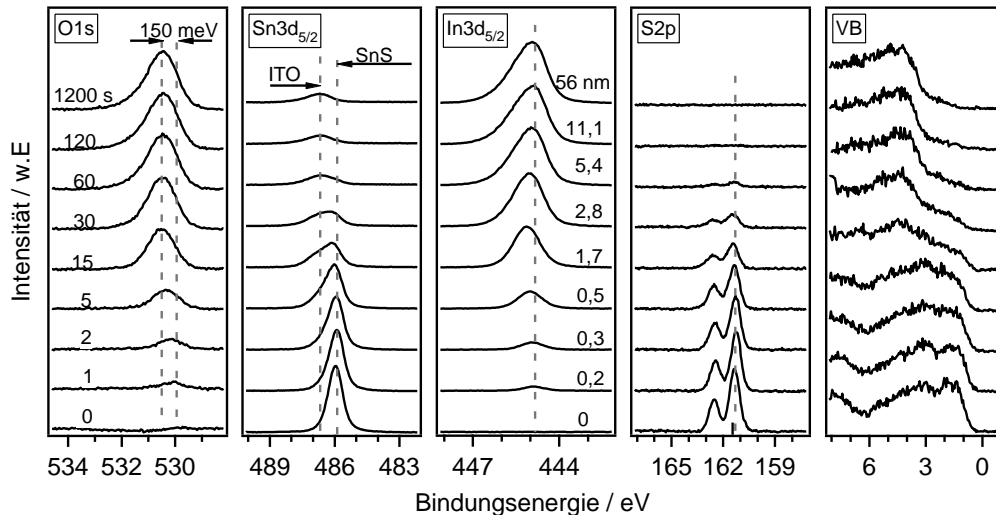


Abbildung 9.19.: XP-Detailspektren beim sukzessiven Abscheiden von ITO auf SnS. Gezeigt sind die $\text{In}3d_{5/2}$ -, $\text{O}1s$ -, $\text{Sn}3d_{5/2}$ - und $\text{S}2p$ -Emissionslinien sowie die Valenzbandspektren (VB). Die Depositionszeiten sind im $\text{O}1s$ -Graphen und die Schichtdicken im $\text{In}3d_{5/2}$ -Graphen angegeben.

temperatur auf die vorbereitete SnS-Schicht schrittweise aufgebracht. Nach jedem Depositionsschritt erfolgte die Charakterisierung mittels XPS.

Wie in Abbildung 9.19 gezeigt, werden erwartungsgemäß durch die schrittweise ITO-Deposition die Intensitäten der Sn- und S-Emissionslinien des SnS gedämpft, während die Kernemissionslinien des ITO zunehmen. Zudem ist eine Verschiebung aller Emissionslinien zu höheren Bindungsenergien zu beobachten, die bei der $\text{O}1s$ -Emissionslinie besonders deutlich erkennbar ist. Im Gegensatz zur Grenzfläche $\text{AZO}|\text{SnS}$ treten keine zusätzlichen Emissionslinien auf, die auf eine Grenzflächenreaktion hindeuten. Die Entwicklung der Intensität der $\text{S}2p$ -Emissionslinie während des Grenzflächenexperiments in Abbildung 9.20 zeigt eine lineare Dämpfung und weist auf ein Frank-van-der-Merwe-Wachstum hin. Aufgrund dieses Lagenwachstums kann die Schichtdicke des ITO für jeden Depositionsschritt berechnet werden. Die mittlere freie Weglänge der $\text{Sn}3d_{5/2}$ -Elektronen des SnS in einer ITO-Matrix wurde mit dem Programm NIST zu 2,5 nm bestimmt. Die Schichtdicken sind im $\text{In}3d_{5/2}$ -Spektrum angegeben.

Die angesprochene Verschiebung der Bindungsenergien aller Emissionslinien ist in Abbildung 9.20 b) besser erkennbar und beträgt 150 meV. Dementsprechend liegt eine Bandverbiegung im Substrat – also im SnS – von 150 meV vor. Im ITO ist dagegen keine Bandverbiegung sichtbar. Dies ist auf die hohe Ladungsträgerkonzentration infolge der Dotierung zurückzuführen. Die Valenzbanddiskontinuität zwischen SnS und ITO beträgt 2,1 eV.

Die Austrittsarbeiten von SnS und ITO wurden aus den UP-Spektren in Abbildung 9.21 a) ermittelt. Sie betragen 4,29 eV für SnS und 4,04 eV für ITO und wurden ebenfalls für die Zeichnung des Banddiagramms in Abbildung 9.21 verwendet. Für die energetischen Bandlücken von SnS und ITO wurden Literaturwerte von 1,3 eV sowie 2,8 eV herangezogen. Mit diesen ergibt sich eine Leitungsbanddiskontinuität von 0,56 eV und damit eine Bandanpassung zwischen SnS und ITO des Typ II. Für eine Solarzelle bedeutet dieser Cliff im Leitungsbandmaximum, dass die im SnS angeregten Elektronen zum ITO über die Grenzfläche fließen können, jedoch muss mit einer verringerten Leerlaufspannung gerechnet werden. Obwohl der Leitungsbandoffset zwischen SnS und ITO kleiner ist als zwischen AZO und SnS, muss dieser Kontakt nicht zwangsläufig eine höhere Leerlaufspannung besitzen. Da

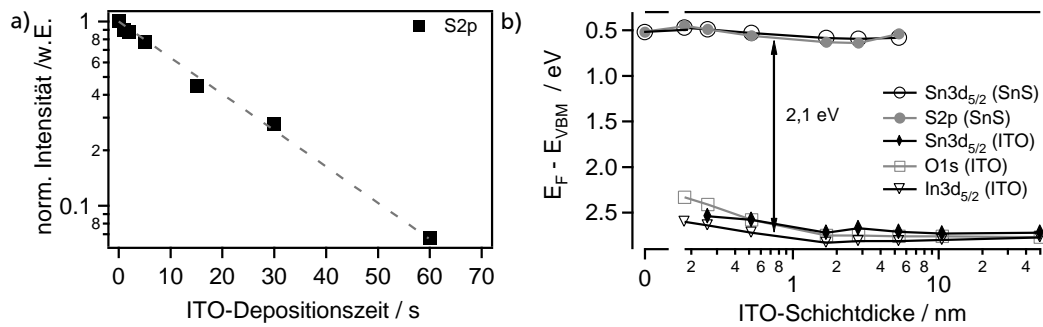


Abbildung 9.20.: a) Intensitätsabnahme der S2p-Emissionslinie mit steigender Depositionszeit sowie b) Entwicklung der Bindungsenergien mit zunehmender ITO-Schichtdicke.

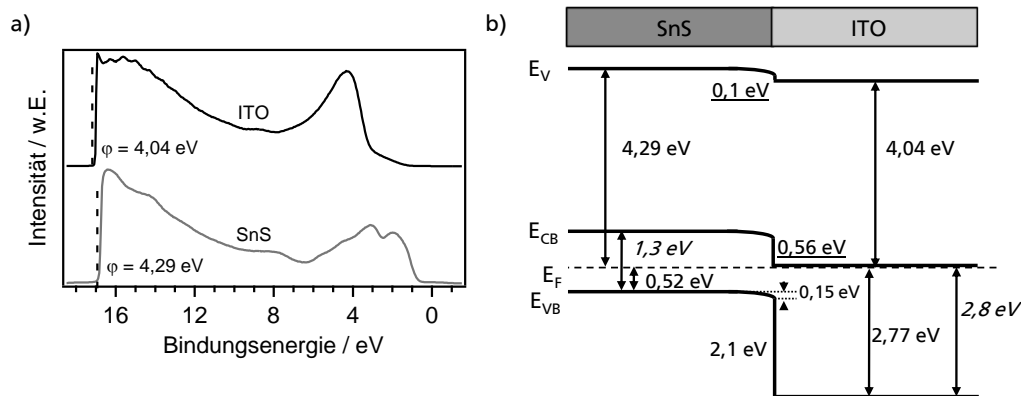


Abbildung 9.21.: a) UP-Spektren der reinen SnS und ITO-Schicht und b) experimentell ermittelte Bandanpassung an der Grenzfläche SnS|ITO. Gemessene Werte sind normal, Literaturwerte kursiv gedruckt und berechnete Werte unterstrichen.

das Fermi-niveau an der Grenzfläche SnS|ITO genau in der Mitte der Bandlücke des SnS liegt, ist eine erhöhte Rekombinationswahrscheinlichkeit zu erwarten. Diese ist eben dann besonders groß, wenn Löcher und Elektronen in gleicher Konzentration vorliegen, was durch das Fermi-niveau in der Bandlückenmitte gegeben ist. Hierdurch verschlechtert sich der Parallelwiderstand der Solarzelle, was sich vorwiegend negativ auf die Leerlaufspannung auswirkt.

Zur Grenzfläche SnS|ITO findet sich keine experimentell ermittelte Bandanpassung in der Literatur. Nur die Bandanpassung zwischen undotiertem SnO₂ und SnS wurde von Sugiyama et al. untersucht [151]. Die Autoren berichteten von einem hohen und damit nicht idealen Leitungsbandoffset von 1 eV und einem Valenzbandoffset von 3,5 eV. Jedoch ermittelten sie die Bandanpassung nur mithilfe der Valenzbandspektren, die aufgrund der Überlagerung der Valenzbandmaxima der beiden Materialien nicht immer eine genaue Auswertung des Valenzbandmaximums an der Grenzfläche zulassen. Weiterhin wurde für die Bestimmung der Offsets die Methode des Sputtertiefenprofils verwendet (vergleiche Kapitel 5.2.1), bei dem, wie im vorigen Kapitel zur Bandanpassung AZO|SnS beschrieben, das SnS durch das präferentielle Heraussputtern des Schwefel verändert wird. Die n-Dotierung wird dabei deutlich erhöht. Insofern könnte die von Sugiyama et al. berichtete nicht der tatsächlich vorliegenden Bandanpassung entsprechen.

9.7 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass eine Bauelementstruktur die lediglich aus Frontkontakt, Absorberschicht sowie Rückkontakt besteht, keine zufriedenstellenden Solarzellenkennwerte liefern kann. Als Ursachen hierfür wurden zwei Probleme identifiziert. Einerseits die Morphologie der SnS-Schichten und andererseits die Bandanpassung zwischen SnS und dem Frontkontakt. Die Bandanpassung zwischen SnS und dem verwendeten Goldrückkontakt limitiert die Solarzellenfunktion, wie in Kapitel 10.1 gezeigt wird, hingegen weniger stark.

Hinsichtlich der Morphologie der SnS-Schichten konnte gezeigt werden, dass zwar die Rauheit des TCO-Substrates die der SnS-Schicht beeinflusst, jedoch konnte die Auswirkung dieser Rauheit auf die Solarzellenkennwerte nicht untersucht werden. Die SnS-Partikel, die während der Deposition verdampft aus dem Tiegel auf das Substrat gelangen, überschatten den Rauheitszusammenhang zwischen Substrat und SnS-Schicht. Die bis zu $2\text{ }\mu\text{m}$ hohen Partikel führen bei der weiteren SnS-Deposition zu einer geometrischen Abschattung von Bereichen, in denen kein SnS-Wachstum stattfindet. Diese Bereiche ohne oder mit dünner SnS-Schicht führen beim Aufputtern des Rückkontaktes zu Leckströmen oder gar Kurzschlüssen.

Die Grenzflächenexperimente AZO|SnS sowie SnS|ITO offenbarten Bandanpassungen mit hohen Leitungsbanddiskontinuitäten. Insbesondere beim Kontakt AZO|SnS, bei der ein Offset von $0,9\text{ eV}$ vorliegt, muss mit geringen Leerlaufspannungen der Solarzelle gerechnet werden. Dies wurde experimentell durch eine Leerlaufspannung der AZO|SnS|Au-Solarzelle von 23 mV bestätigt. Obwohl die Leitungsbanddiskontinuität an der Grenzfläche SnS|ITO mit $0,56\text{ eV}$ deutlich geringer ist, muss auch hier von ähnlich niedrigen Leerlaufspannungen wie bei Solarzellen mit AZO-Frontkontakt ausgegangen werden. Dies ist auf das an der Grenzfläche in der Bandmitte liegende Fermi-niveau zurückzuführen, dass eine hohe Rekombinationswahrscheinlichkeit bewirkt. Beide TCOs bilden damit nicht ideale Kontakte mit SnS. Die hohen Leitungsbanddiskontinuitäten sind einerseits durch die elektronischen Bänder des SnS begründet, die im Vergleich zu anderen Absorbermaterialien sehr hoch liegen [152]. Andererseits wurde im SnS im Fall der Grenzfläche AZO|SnS gar keine Bandverbiegung und im Fall der Grenzfläche SnS|ITO eine Bandverbiegung von lediglich 150 meV beobachtet. Auch in den weiteren Grenzflächenexperimenten in Kapitel 10 und 11 wurden keine größeren Bandverbiegungen im SnS beobachtet. Dies lässt vermuten, dass das Fermi-niveau im SnS gepinnt ist. Ursächlich hierfür können Defekte in der SnS-Schicht aber auch an den Oberflächen bzw. Grenzflächen sein, die die Verschiebung des Fermi-niveaus verhindern [145, 153, 154, 155, 156, 157].



10 Rückkontakte für SnS-Solarzellen

Der Rückkontakt in der SnS-Solarzelle hat die Aufgabe, die im SnS durch Absorption erzeugten Löcher möglichst verlustfrei abzuleiten. Hierzu ist es notwendig, dass das Rückkontaktmaterial mit dem SnS-Absorbermaterial einen ohmschen Kontakt bildet. Dies lässt für einen p-dotierten SnS-Halbleiter die Verwendung eines Kontaktmaterials mit höherer Austrittsarbeit vermuten. Von der Forschungsgruppe um Devika et al. wurden die Metalle Aluminium, Indium, Zinn und bei entsprechender Präparation auch Silber als ohmsche Kontakte identifiziert [58]. Weitere Anwendung als Rückkontakt fanden auch Molybdän [7, 66], Kupfer [78] und Gold [83], wobei das ohmsche Kontaktverhalten zu SnS noch nicht explizit nachgewiesen wurde. Die experimentelle Überprüfung der Kontakteigenschaften von SnS und Gold bzw. Molybdän soll daher Gegenstand dieses Kapitels sein. Hierfür werden Grenzflächenexperimente gezeigt aus denen die Bandanpassung zwischen Rückkontakt und Absorber ermittelt und die Barrierenhöhe bestimmt wurde. Weiterhin werden die Eigenschaften von SnS-Schichten auf Gold- als auch Molybdän-Substraten analysiert, um die Eignung für Substratsolarzellen zu überprüfen. Es werden sowohl Substrat- als auch Superstratsolarzellen vorgestellt und mit Hinblick auf die Grenzflächen- und Schichteigenschaften diskutiert. Als weitere Alternative wird Cu_xS , das erstmals von Kim et al. für den Einsatz in CdTe-Solarzellen vorgeschlagen wurde [158], in Abschnitt 10.3 präsentiert. Mithilfe eines Grenzflächenexperiments wird auch hier die Bandanpassung zu SnS bestimmt. Zudem werden erste SnS-Substratsolarzellen mit Cu_xS als Rückkontaktmaterial analysiert.

10.1 Gold-Rückkontakt

Gold ist ein Edelmetall mit einer hohen Austrittsarbeit von 5,3 eV bis 5,4 eV [159]. Aufgrund dieser Eigenschaft wird es häufig in der Forschung als Rückkontakt für CdTe-Dünnschichtsolarzellen eingesetzt [160]. In Anbetracht der Austrittsarbeit des SnS, für die in dieser Arbeit Werte im Bereich von 4,2 eV bis 4,8 eV ermittelt wurden, scheint Gold auch für SnS-Solarzellen ein geeignetes Kontaktmaterial zu sein. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurde die Bandanpassung des Au|SnS- als auch des SnS|Au-Kontakts durch Grenzflächenexperimente bestimmt. Die Ergebnisse werden in Abschnitt 10.1.1 vorgestellt. Im Anschluss werden die elektrischen, strukturellen und morphologischen Eigenschaften von SnS auf einem Gold-Substrat in Abschnitt 10.1.2 untersucht. Diese sind für den Bau von SnS-Substratsolarzellen relevant. Vervollständigt wird das Kapitel durch die Charakterisierung von Solarzellen mit Au-Rückkontakt in Substrat- und Superstratkonfiguration in Abschnitt 10.1.3.

10.1.1 Die Bandanpassungen SnS|Au und Au|SnS

Die Bandanpassung zwischen dem Absorbermaterial SnS und dem Rückkontakt Gold wurde sowohl für die Substrat- als auch für die Superstratkonfiguration untersucht. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Experimente vorgestellt.

SnS|Au

Für das Grenzflächenexperiment in Superstratkonfiguration wurde auf einem AZO|CdS(100 nm)-Substrat eine etwa 1 μm dicke SnS-Schicht ($T_{\text{Substrat}} = 150^\circ\text{C}$, $T_{\text{Tiegel}} = 580^\circ\text{C}$, Abstand Substrat-Tiegel 125 mm) in der PVD-Kammer des DAISY-SOL abgeschieden und zunächst mittels XPS- und

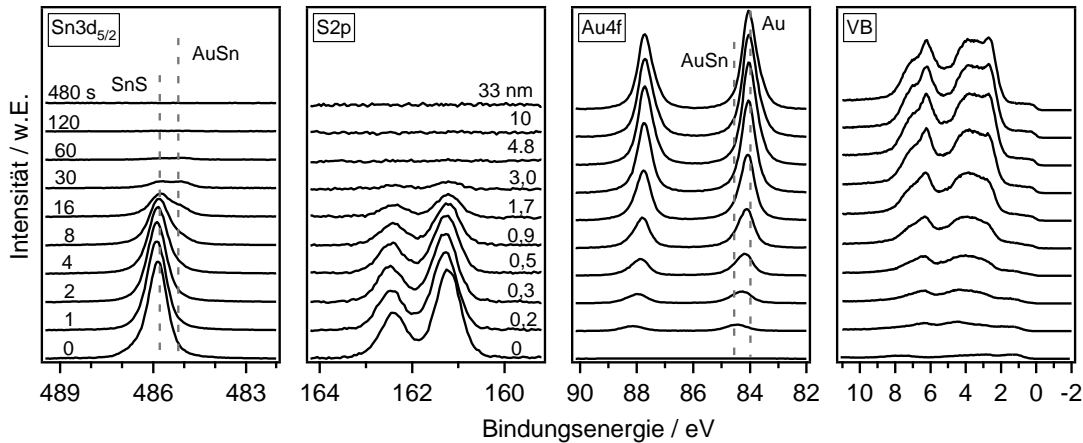


Abbildung 10.1: XP-Detailspektren der $\text{Sn}3d_{5/2}$ -, $\text{S}2p$ - und $\text{Au}4f$ -Emissionslinie sowie die Valenzbandspektren bei der sukzessiven Abscheidung von Au auf SnS. Die Depositionszeit und die Schichtdicke der Gold-Schicht ist im Graphen der $\text{Sn}3d_{5/2}$ - bzw. $\text{S}2p$ -Emissionslinie für jeden Schritt angegeben.

UPS-Messungen untersucht. Die schrittweise Deposition von Gold erfolgte durch DC-Sputtern am DAISY-SOL. Die Herstellungsparameter wurden so gewählt, wie sie auch bei der normalen Rückkontaktpräparation am Sputter-Coater verwendet wurden (vergleiche Kapitel 7.2.4). Abbildung 10.1 zeigt die Detailspektren der $\text{Au}4f$ -, $\text{Sn}3d_{5/2}$ - und $\text{S}2p$ -Emissionslinien sowie die Valenzbandspektren aller Depositionsschritte.

Neben der zu erwartenden Dämpfung der $\text{Sn}3d_{5/2}$ - und $\text{S}2p$ -Emissionslinie des SnS, ist nach dem ersten Au-Depositionsschritt eine Verschiebung dieser beiden Linien um etwa 100 meV zu höherer Bindungsenergie zu erkennen. Im weiteren Verlauf der Abscheidung schieben beide Linien langsam wieder zurück zu niedrigeren Bindungsenergien. Weiterhin zeigt sich in der $\text{Sn}3d_{5/2}$ -Linie ab einer Gold-Schichtdicke von 0,9 nm eine zweite Komponente bei niedrigerer Bindungsenergie. Aufgrund der Überlagerung der beiden Komponenten wurden die $\text{Sn}3d_{5/2}$ -Spektren für Bedeckungen zwischen 0,5 nm und 4,8 nm mathematisch angepasst, um die genaue Bindungsenergien der Linie der zweiten Sn-Komponente zu ermitteln. Die Anpassungen sind in Abbildung 10.2 dargestellt. Die Bindungsenergie für die zweite Komponente wurde zu 485,1 eV bestimmt. Demzufolge muss das Zinn dieser Komponente im Vergleich zum Sn^{+2} des SnS reduziert sein. Es handelt sich hierbei also nicht wie bei der Grenzfläche $\text{AZO}|\text{SnS}$ um Sn^{+4} des Zinndisulfids SnS_2 , insbesondere da auch bei der $\text{S}2p$ -Emissionslinie keine Veränderung der Halbwertsbreite beobachtet wird. Da Zinn nur in den Oxidationsstufen 0, +2 und +4 vorkommt, muss es sich um metallisches Zinn handeln. Hierfür spricht auch das Valenzbandspektrum, das nun direkt am Fermi-niveau eine Emission aufweist (vgl. Abbildung 10.4).

Die Betrachtung der $\text{Au}4f$ -Emissionslinie vermittelt zunächst den Anschein, dass während der ersten Bedampfungsschritte eine Verschiebung um fast 400 meV zu geringen Bindungsenergien stattfindet. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist der „Cluster Size Effekt“. Dieser Effekt beschreibt, dass kleine Cluster eine andere Bindungsenergie aufweisen können als das Vollmaterial [161]. Ursächlich hierfür ist entweder ein Anfangszustandeffekt, der die Wechselwirkung zwischen den Atomen der Substratoberfläche und den Clusteratomen berücksichtigt, oder ein Endzustandeffekt, bei dem die Abschirmung des Photolochs durch freie Ladungsträger entscheidend ist. Die Zuordnung der Verschiebung zum Anfangs- oder Endzustandeffekt wird beispielsweise in [162] und [163] diskutiert, wobei Richter et al. eine einfache Methode zur Unterscheidung dieser Effekte auf Grundlage

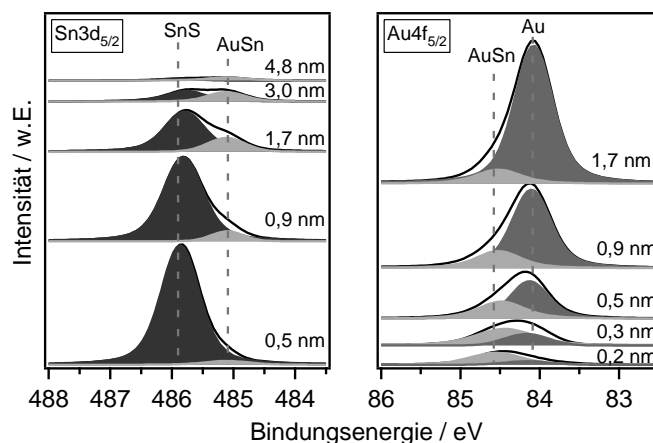


Abbildung 10.2.: Mathematische Anpassung der $\text{Sn}3d_{5/2}$ - und $\text{Au}4f_{7/2}$ -Emissionslinien beim Grenzflächenexperiment $\text{SnS}|\text{Au}$ bei unterschiedlichen Au-Schichtdicken.

der Augerparameter vorschlugen [164]. Der Cluster Size Effekt wird insbesondere beim Wachstum von weniger reaktiven Metallen beobachtet, da diese häufig im Vollmer-Weber-Modus aufwachsen [165]. Um zu überprüfen, welcher Wachstumsmodus beim Aufputtern von Au auf SnS vorliegt, ist in Abbildung 10.3 die Auftragung der normierten Intensität I/I_0 der Substratemissionslinien über der Depositionszeit gezeigt. Nach den ersten drei Depositionsschritten ist ein Wechsel der Steigung zu beobachten, der auf einen Wechsel des Wachstumsmodus hindeuten kann. Jedoch wäre dieser Wechsel nicht wie angenommen von einem Insel- zu einem Lagenwachstum, sondern umgekehrt. Somit ist der Cluster Size Effekt als Ursache für die Verschiebung nicht wahrscheinlich und eine genauere Betrachtung der $\text{Au}4f$ -Emissionslinie ist notwendig. Hierbei wurde deutlich, dass sich das Signal aus der Überlagerung zweier Linien zusammensetzt. Durch eine mathematische Anpassung der Linien mit zwei Voigtfunktionen (Parameter der Anpassung siehe Anhang), wie in Abbildung 10.2 gezeigt, konnte das Vorhandensein einer zweiten Au-Komponente bestätigt werden. Die Hauptlinie liegt bei einer Bindungsenergie von 84,1 eV und die Linie geringerer Intensität bei 84,5 eV. Die Bindungsenergiedifferenz dieser Linien stimmt sehr gut mit der von Friedman et al. in [166] publizierte Verschiebung von 0,4 eV für eine AuSn-Legierung überein. Die absolute Bindungsenergie der $\text{Sn}3d_{5/2}$ -Komponente des AuSn von 485,1 eV liegt jedoch 0,5 eV oberhalb dem von Friedman ermittelten Wert von 484,6 eV.

Die Valenzbandspektren des zweiten und dritten Depositionsschritts deuten ebenfalls auf eine AuSn-Legierung hin. Um dies zu verifizieren, wurde vom Valenzbandspektrum des mit 0,3 nm Gold beschichteten SnS-Substrats das Valenzbandspektrum des reinen SnS abgezogen. Das erhaltene Differenzspektrum sowie die Ausgangsspektren sind in Abbildung 10.4 a) gezeigt. Ein Vergleich des Differenzspektrums mit den im Bild b) gezeigten Valenzbandspektren unterschiedlicher Au-Sn-Legierungen von Friedman et al. [166] zeigt eine hohe Übereinstimmung mit der Legierung AuSn.

Die ablaufenden Prozesse und Reaktionen bei der Deposition von Gold auf SnS durch DC-Magnetron Sputtern können demnach wie folgt zusammengefasst werden. Durch den Sputterprozess wird, wie beim Ionenätzen des SnS mit Argon (vgl. Kapitel 9.5), Schwefel aus dem SnS herausgelöst. Hierdurch kommt es zu einer leichten Erhöhung der n-Dotierung der SnS-Schicht durch die eine Verschiebung der $\text{S}2p$ - und $\text{Sn}3d_{5/2}$ -Linie zu geringerer Bindungsenergie auftritt. Das zurückbleibende Zinn bildet mit dem auftreffenden Gold eine AuSn-Legierung, wodurch sowohl im $\text{Au}4f$ - als auch im $\text{Sn}3d_{5/2}$ -Spektrum jeweils eine zusätzliche Komponente auftaucht. Hierfür spricht auch die negative Bildungsenthalpie des AuSn von -15,4 kJ/mol [167]. Die Legierungsbildung reduziert auch den

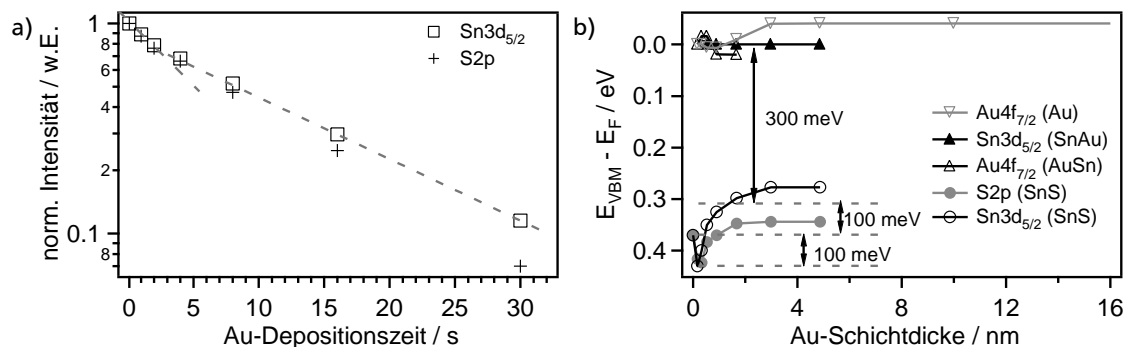


Abbildung 10.3.: a) Intensitätsentwicklung I/I_0 der Sn3d_{5/2}- und S2p-Emissionslinien des SnS-Substrats mit zunehmender Au-Bedeckung. b) Entwicklung der Bindungsenergien mit zunehmender Au-Schichtdicke beim Grenzflächenexperiment SnS|Au.

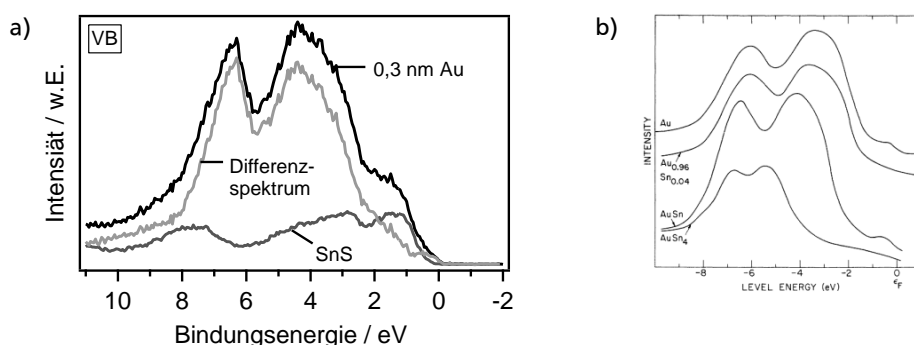


Abbildung 10.4.: a) XP-Valenzbandspektren des SnS-Substrats und des mit 0,2 nm Au beschichteten SnS-Substrats sowie das Differenzspektrum dieser beiden Valenzbandverläufe. b) zeigt die von Friedman et. al gemessenen XP-Valenzbandspektren verschiedener Au-Sn-Legierungen (entnommen aus [166], Copyright 1973 by The American Physical Society). Das Differenzspektrum aus Bild a) zeigt dabei den gleichen Verlauf wie das Valenzbandspektrum der AuSn-Legierung.

Zinnüberschuss in der SnS-Oberfläche, so dass die S2p- und Sn3d_{5/2}-Linie des SnS wieder zu höheren Bindungsenergien zurückschieben, wie Abbildung 10.3 zeigt. Die weitere Verschiebung kann als geringe Bandverbiegung im SnS interpretiert werden. Die geringe Verschiebung der Au4f-Emissionslinie des reinen Au ist vermutlich auf Ungenauigkeiten infolge einer nicht idealen mathematische Anpassung der Spektren zurückzuführen.

Ähnliche XP-Detaillspektren wurden auch von Jaegermann et al. bei der Abscheidung von Au auf SnS₂ erhalten [149]. Sie vermuteten eine Reaktion an der Grenzfläche zwischen den Materialien, bei der eine metallische Sn-Komponente entsteht. Die Autoren identifizierten diese Komponente zwar nicht explizit als AuSn, die XP-Spektren legen diese Schlussfolgerung aber nahe.

Aufgrund der Entstehung der AuSn-Phase kann auch die Intensitätsabnahme mit der Au-Depositionszeit in Abbildung 10.3 auf andere Weise als mit einem Wechsel des Wachstumsmodus erklärt werden. Durch das Herausputtern des Schwefels und die Verdünnung der Oberfläche durch die AuSn-Bildung werden die Emissionslinien des SnS zunächst stärker gedämpft. Sobald nur noch Au aufwächst und keine weiteren Grenzflächenreaktionen ablaufen, verringert sich die Dämpfung leicht. Da die Änderung der Steigung nur gering ist, wurde trotzdem die Berechnung der nominellen Schichtdicke nach Gleichung (5.6) durchgeführt. Hierfür wurde eine mittlere freie Weglänge der Sn3d_{5/2}-Elektronen in einer Au-Matrix von 1,379 nm verwendet.

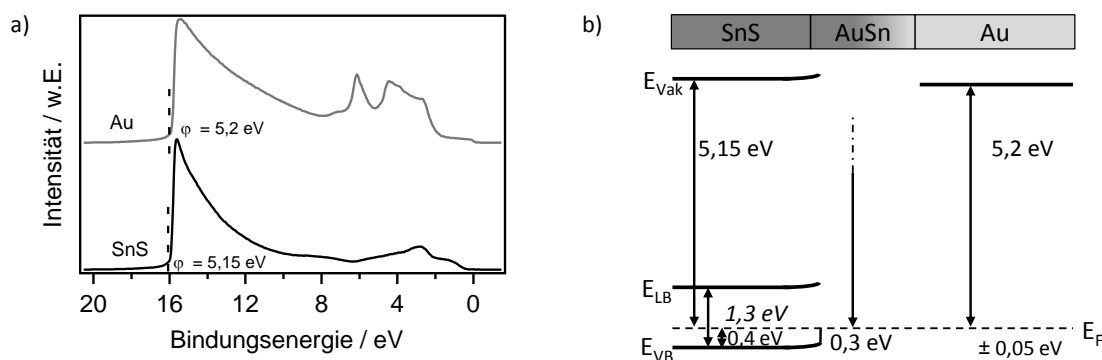


Abbildung 10.5.: a) UP-Spektren des SnS-Substrats und der Au-Schicht nach dem letzten Depositionsschritt sowie die daraus bestimmten Austrittsarbeiten ϕ . b) Bandenanpassung an der Grenzfläche SnS|Au. Gemessene Werte sind normal und Literaturwerte kursiv gedruckt.

Zur Zeichnung des Banddiagramms wurden aus den in Abbildung 10.5 gezeigten UP-Spektren die Austrittsarbeiten von Gold und SnS bestimmt. Die Auswertung der Sekundärelektronenkante ergab für SnS eine Austrittsarbeit von 5,15 eV und für Gold 5,2 eV. Die Austrittsarbeit des Gold stimmt gut mit Literaturwerten für polykristallines Au überein (5,1 eV [168, 169]). Die des SnS ist jedoch ungewöhnlich hoch. In anderen Experimenten in dieser Arbeit wurde stets eine Austrittsarbeit zwischen 4,2 eV und 4,8 eV erhalten. Der Valenzbandbereich des UP-Spektrums steht jedoch in guter Übereinstimmung mit Messungen von Kemeny et al. [170] sowie weiteren Messungen von SnS auf CdS in Kapitel 11.1.3. Möglicherweise ist der Unterschied jedoch auf das etwas geringere Sn/S-Verhältnis von 1,15 zurückzuführen. Die SnS-Schicht für das Grenzflächenexperiment war die erste nach einer Tiegelbefüllung, so dass dies den höheren Schwefelanteil erklären würde. Der leichte Schwefelüberschuss hat aber aufgrund des präferentiellen Herauslösen bei der Au-Deposition wahrscheinlich keinen Einfluss auf die Bandenanpassung.

Aus der Entwicklung der Bindungsenergien mit zunehmender Au-Bedeckung in Abbildung 10.3 lässt sich auch die Barrierenhöhe zwischen dem Valenzbandmaximum des SnS und dem Fermi-niveau im Au auslesen. Mit diesen Werten ergibt sich das Banddiagramm in Abbildung 10.5. Die AuSn-Legierung ist bei der Bandenanpassung berücksichtigt worden. Aufgrund des metallischen Charakters des AuSn ändert die Legierung die Barrierenhöhe $\Phi_{B,n}$ von 0,3 eV nicht. Da die Austrittsarbeit der Legierung jedoch nicht bestimmt werden konnte, ist die Lage des Vakuumniveaus in diesem Bereich nicht bekannt. Bei der Deposition von Gold auf SnS bildet sich somit ein ohmscher Kontakt. Die verbleibende Barrierenhöhe verringert jedoch die mögliche Leerlaufspannung leicht. Damit kann der Kontakt SnS|Au für die Verwendung in Superstratsolarzellen als geeignet aber nicht ideal bezeichnet werden.

Au|SnS

Für das Grenzflächenexperiment in Rückrichtung wurde eine ca. 200 nm dicke Gold-Schicht mittels Kathodenzerstäubung im Sputter-Coater auf einem Glas|Mo-Substrat vorbereitet. Das Gold-Substrat wurde nach dem Einschleusen ins DAISY-SOL zunächst in der XPS-Kammer durch Ionenätzen mit Argon gereinigt, bevor darauf sukzessive SnS abgeschieden wurde ($T_{\text{Substrat}} = 175^\circ\text{C}$, $T_{\text{Tiegel}} = 580^\circ\text{C}$, Abstand Substrat-Tiegel 125 mm). Die Detailspektren der Sn3d_{5/2}-, Au4f- und S2p-Emissionslinien sowie die Valenzbandspektren wurden nach jedem Depositionsschritt gemessen und sind in Abbildung 10.6 gezeigt.

Auffällig ist, dass bei den ersten Depositionsschritten keine Dämpfung der Au-Emissionslinien eintritt sowie keine S-Emissionen erkennbar sind. Aus diesem Grund wurde die Depositionszeit nicht wie üb-

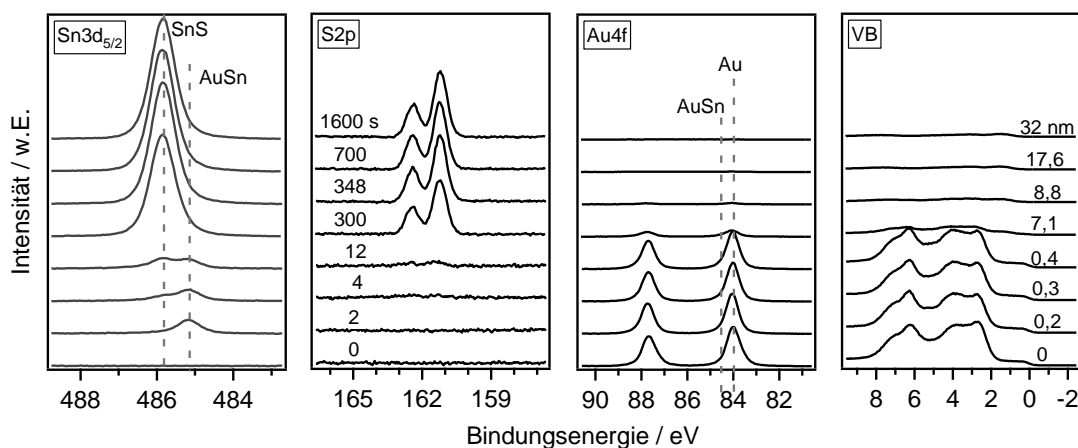


Abbildung 10.6.: XP-Detailspektren der Sn3d_{5/2}-, S2p- und Au4f-Emissionslinien sowie die Valenzbandspektren bei der sukzessiven Abscheidung von SnS auf Au. Die Depositionszeit und die Schichtdicke der SnS-Schicht ist im Graphen der S2p-Emissionslinie bzw. der Valenzbandspektren angegeben.

licherweise verdoppelt, sondern beim dritten Schritt von 4 s auf 8 s und im vierten Schritt unmittelbar auf 288 s erhöht. Erst bei dieser Gesamtdepositionszeit von 300 s ist eine sprunghafte Reduktion der Au4f-Intensität zu beobachten. In Analogie hierzu ist im S2p-Spektrum bei den ersten zwei Depositionsschritten kein Signal sichtbar. Erst bei 12 s ist eine geringe Intensität der S2p-Linie erkennbar, die ebenfalls bei einer Beschichtungszeit von 300 s deutlich zunimmt. Die Sn3d_{5/2}-Emissionslinie ist dagegen bereits ab dem ersten Depositionsschritt vorhanden. Sie liegt bei einer Bindungsenergie von 485,17 eV. Nach dem 2. Schritt ist eine zweite Emissionslinie bei höherer Bindungsenergie von 485,84 eV zu sehen, deren Intensität nach 300 s ebenfalls sprunghaft ansteigt. Aufgrund der Lage der Bindungsenergie und dem identischen Verhalten der Intensitätszunahme mit der S2p-Linie kann die Sn3d_{5/2}-Linie bei 485,84 eV und die S2p-Linie dem SnS zugeordnet werden. Die zu Beginn auftretende Sn3d_{5/2}-Komponente bei geringerer Bindungsenergie ist gegenüber dem Sn⁺² des SnS in einem reduzierten Zustand. Es handelt sich somit um metallisches Sn. Da in der Bandanpassung SnS|Au, die im vorigen Abschnitt beschrieben wurde, bereits eine AuSn-Legierung an der Grenzfläche beobachtet wurde, wurde auch hier die Au4f-Emissionslinie genauer betrachtet. Die mathematische Anpassung (siehe Anhang) ergab für die Au4f_{7/2}-Linie des reinen Gold eine Bindungsenergie von 84,0 eV. Für die zweite Komponente wurde eine Bindungsenergie von 84,5 eV ermittelt. Diese Energien und insbesondere ihre Differenz stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus dem Grenzflächenexperiment SnS|Au und den Bindungsenergien für AuSn und Au aus der Arbeit von Friedman et al. [166].

Bei der Abscheidung von SnS auf einem Goldsubstrat findet somit zunächst die Bildung einer AuSn-Legierung statt. Erst anschließend setzt das Wachstum von SnS ein. Zur Ermittlung der Bandanpassung ist die Entwicklung der Bindungsenergien der einzelnen Emissionslinien in Abbildung 10.7 über der SnS-Schichtdicke aufgetragen. Die zu Gold und AuSn gehörenden Emissionslinien zeigen eine leichte Änderung der Bindungsenergie. Dieses unübliche Verhalten ist auf die Überlagerung der Au und AuSn Komponente in der Au4f-Emissionslinie zurückzuführen. Da die beiden Komponenten nicht gut zu unterscheiden sind, vergrößert sich die Ungenauigkeit bei der mathematischen Anpassung. Im SnS ist kaum eine Änderung der Bindungsenergie erkennbar und somit keine Bandverbiegung vorhanden. Die Austrittsarbeiten von Gold und SnS wurden aus den UP-Spektren in Abbildung 10.7 zu 5,2 eV und 4,45 eV ermittelt. Damit ergibt sich das in Abbildung 10.8 dargestellte Banddiagramm.

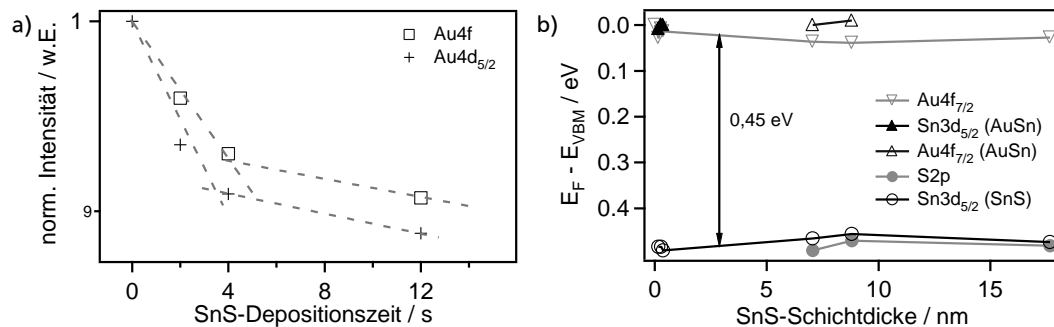


Abbildung 10.7.: a) Intensitätsentwicklung der Au4f- und Au4d_{5/2}-Emissionslinien des Au-Substrats mit fortschreitender SnS-Bedampfung. b) Entwicklung der Bindungsenergien mit zunehmender SnS-Schichtdicke beim Grenzflächenexperiment Au|SnS.

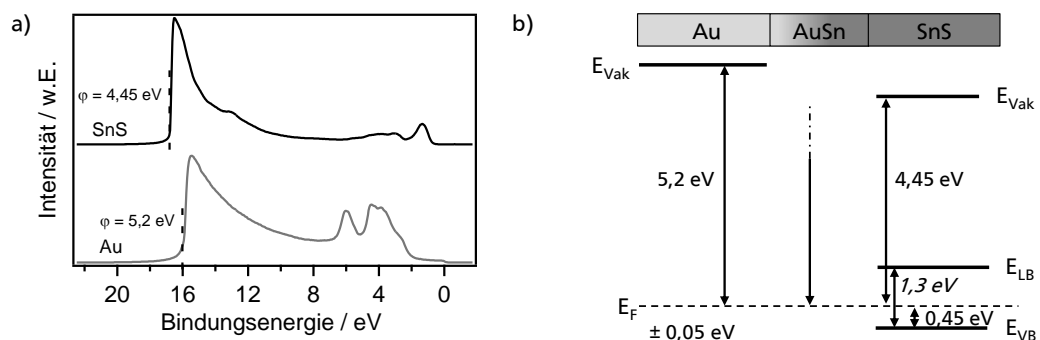


Abbildung 10.8.: a) UP-Spektren des Au-Substrats und der SnS-Schicht nach dem letzten Depositionsschritt sowie die daraus bestimmten Austrittsarbeiten φ . b) Bandanpassung an der Grenzfläche Au|SnS. Gemessene Werte sind normal und Literaturwerte kursiv gedruckt.

Die Lage des Vakuumniveaus für AuSn ist auch hier nicht bekannt und daher nicht eingezeichnet. Die Barrierenhöhe an dieser Grenzfläche beträgt 0,45 eV, so dass ein ohmscher Kontakt zwischen Au und SnS vorliegt.

Bei der Abscheidung von SnS auf Au wird somit ebenfalls ein ohmscher Kontakt erhalten, an deren Grenzfläche eine AuSn-Legierung gebildet wird. Gold stellt somit ein geeignetes Rückkontaktmaterial für SnS-Solarzellen dar. Jedoch sind die Barrieren mit 0,3 eV und 0,45 eV verhältnismäßig hoch, so dass keine sehr hohen Leerlaufspannungen erreicht werden können. Die Verwendung von Gold-Rückkontakten in Superstratsolarzellen ist dabei in Hinblick auf die Barrierenhöhe dem Einsatz in Substratsolarzellen vorzuziehen. Aufgrund des hohen Goldpreises kann der Einsatz sicherlich nur auf Laborsolarzellen begrenzt sein.

10.1.2 SnS-Schichteigenschaften auf Au

Zur Untersuchung der SnS-Schichteigenschaften auf Gold wurde eine ca. 200 nm dicke Goldschicht auf einem Glas|Mo-Substrat (HZB-Berlin) am Sputter-Coater vorbereitet. Die Abscheidung des SnS wurde in der PVD-Kammer des DAISY-SOL vorgenommen ($T_{\text{Substrat}} = 175^\circ\text{C}$, $T_{\text{Tiegel}} = 580^\circ\text{C}$, Abstand Substrat-Tiegel 125 mm). Die XPS-Analyse der SnS-Schichten zeigte keine Auffälligkeiten. Neben Zinn und Schwefel wurden keine weiteren Elemente auf den Proben festgestellt. Das Sn/S-Verhältnis der Proben lag im Bereich von $1,23 \pm 0,02$ und der Abstand des Fermi-niveaus zum Valenzbandmaximum

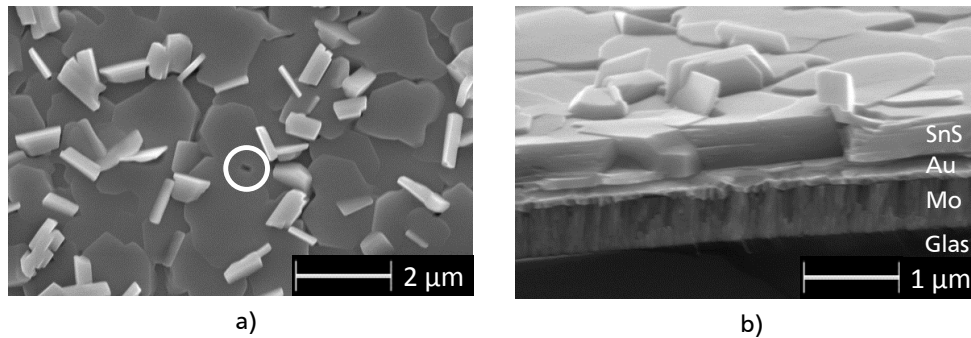


Abbildung 10.9.: REM-Aufnahme einer SnS-Schicht auf einem Glas|Mo|Au-Substrat. a) Aufsicht (Pinhole mit Kreis gekennzeichnet), b) Querschnitt

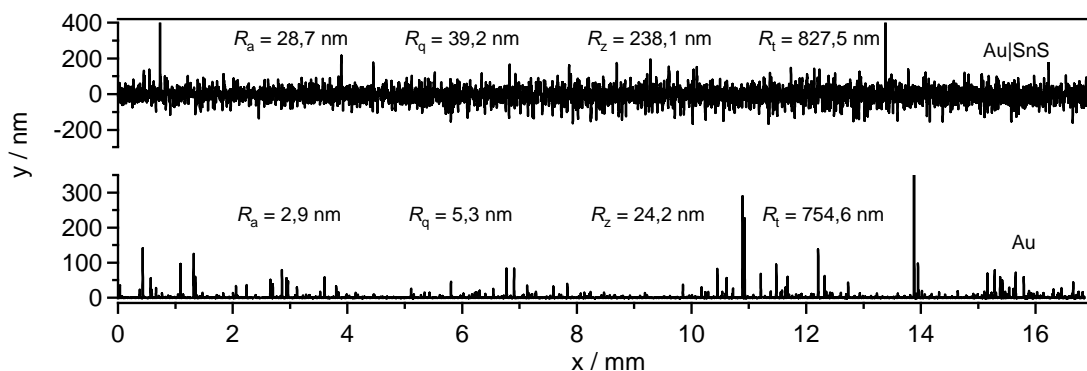


Abbildung 10.10.: Rauheitsprofil und Rauheitsparameter einer Au-Schicht auf einem Glas|Mo-Substrat sowie einer mit SnS beschichteten Glas|Mo|Au-Probe.

im Bereich von $0,56 \text{ eV} \pm 0,1 \text{ eV}$. Diese Werte sind vergleichbar zu den in Kapitel 9.2 angegeben für SnS-Schichten auf verschiedenen TCOs.

Die SnS-Schicht wurde nach dem Ausschleusen aus dem Vakuum rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Die Morphologie der auf Gold abgeschiedenen SnS-Schichten unterscheidet sich deutlich von den bisher beobachteten Morphologien auf anderen Substraten. Wie in Abbildung 10.9 gezeigt, setzt sich die Schicht aus $2,2 \mu\text{m} \pm 0,7 \mu\text{m}$ großen Körnern zusammen, die eine sehr glatte ebene Oberfläche besitzen. Dies deutet auf eine Vorzugsorientierung der Körner hin. Vereinzelt wurden kleine Löcher, sogenannte Pinholes (im Bild mit Kreis gekennzeichnet), in den Körnern beobachtet. Auf den Körnern, insbesondere im Bereich der Korngrenzen, befinden sich weitere, kleine, senkrecht herausstehende Körner mit einer Plättchenform (mittlere Korngröße $430 \text{ nm} \pm 50 \text{ nm}$). Insgesamt erscheint die SnS-Schicht jedoch dichter als dies beispielsweise für SnS auf den TCOs oder auf Molybdän der Fall ist. Eine ähnliche Morphologie wurde in dieser Arbeit auch für SnS-Schichten auf SnS_2 beobachtet (vgl. Kapitel 11.3.2). In der Literatur wurde diese Morphologie beispielsweise für SnS-Schichten auf C|GaAs(100)-Substraten erhalten [171]. Die SnS-Schichten der Autoren zeigten eine (040)-Orientierung, so dass es wahrscheinlich ist, dass die SnS-Schicht auf Au ebenfalls texturiert ist. Die Körner der SnS-Schicht auf Au aber auch auf C|GaAs(100) sind mit $2 \mu\text{m}$ bis $3 \mu\text{m}$ zwei- bis dreimal größer als auf Substraten wie CdS, AZO oder In_2S_3 . Dies könnte Ergebnissen von Devika et al. und Major et al. zufolge zu einem geringeren Serienwiderstand der SnS-Schichten führen [123, 129].

Obwohl die SnS-Schicht insbesondere in den Querschnittsaufnahmen recht glatt wirkt, zeigt sich bei der Rauheitsmessung am Profilometer ein anderes Bild. Das aus dem Primärprofil extrahierte Rau-

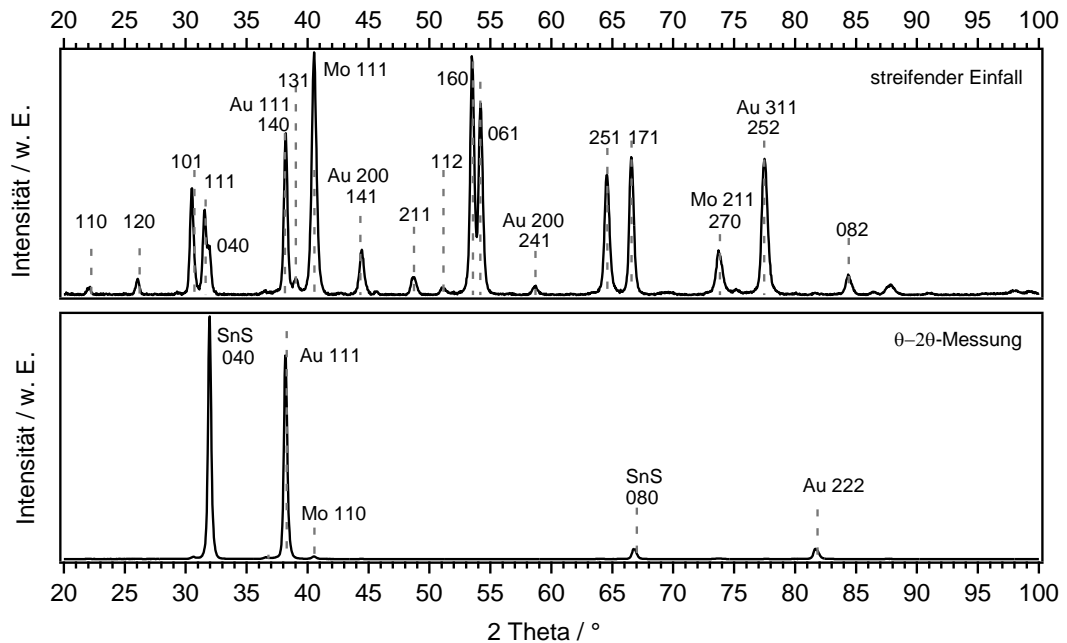


Abbildung 10.11.: Röntgendiffraktogramme einer SnS-Schicht auf einem Glas|Mo|Au-Substrat unter streifendem Einfall (oben) und als θ -2 θ Messung (unten). Die Indizierung der Reflexe erfolgte mit den Powder Diffraction Files 33-1375 für SnS, 1-1172 für Gold und 42-1120 für Molybdän.

heitsprofil der SnS-Schicht ist zusammen mit dem des Au-Substrates in Abbildung 10.10 aufgetragen. Die zugehörigen Rauheitsparameter sind ebenfalls in der Abbildung angegeben. Trotz des geringen arithmetischen Mittenrauwerths R_a des Goldsubstrates von 2,9 nm besitzt die auf dem Goldsubstrat abgeschiedene SnS-Schicht einen fast zehn mal so hohen Wert von 28,7 nm. Ursächlich hierfür sind die senkrecht auf der Schicht stehenden Plättchen, die ebenfalls in den REM-Bildern sichtbar sind. Ob diese Plättchen die Funktionsweise der Solarzelle beeinträchtigen ist davon abhängig, ob diese bei der Deposition der Pufferschicht vollständig abgedeckt werden können. Falls dies nicht gegeben ist, könnten bei der nachfolgenden Abscheidung des Frontkontaktes SnS|ITO-Kontakte entstehen, die, wie in Kapitel 9 gezeigt, hohe Leitungsbanddiskontinuitäten besitzen. Hierdurch würde sich die Leerlaufspannung der Solarzelle verschlechtern.

Im Röntgendiffraktogramm in Abbildung 10.11, das unter streifendem Einfall aufgenommen wurde, sind eine Vielzahl von Reflexen sichtbar. Einige von ihnen sind durch die Substrate Mo und Au zu erklären. Für die Indizierung wurden die Powder Diffraction Files (PDF) 1-1172 für Au und 42-1120 für Mo verwendet. Der Großteil der Reflexe ist jedoch eindeutig orthorhombischen SnS zuzuordnen (PDF 33-1375), wobei bei einigen Reflexen neben SnS auch die Zuordnung zu Sn_2S_3 möglich ist. Das Ramanspektrum in Abbildung 10.12 wurde daher zur Klärung der Frage, ob neben SnS tatsächlich andere Phasen vorhanden sind, aufgenommen. Die identifizierten Banden belegen, dass die Schichten ausschließlich aus SnS bestehen. Die Banden bei 68, 191 und 288 cm^{-1} sind den B_{2g} -Moden, die bei 96 und 220 cm^{-1} den A_g -Moden und die Bande bei 163 cm^{-1} der B_{3g} -Mode des SnS zuzuordnen [172]. Im Gegensatz zu den Ramanspektren der SnS-Schichten auf verschiedenen TCOs ist jedoch die Schwingungsbande der B_{3g} -Mode intensiver. Dies kann ebenfalls als Hinweis für eine unterschiedliche Vorzugsorientierung der SnS-Schicht auf TCOs und auf Au gewertet werden.

Die aus den Raman-Ergebnissen und den REM-Bildern vermutete Textur der SnS-Schicht wird durch das Röntgendiffraktogramm der θ -2 θ -Messung in Abbildung 10.11 bestätigt. Neben Reflexen der Sub-

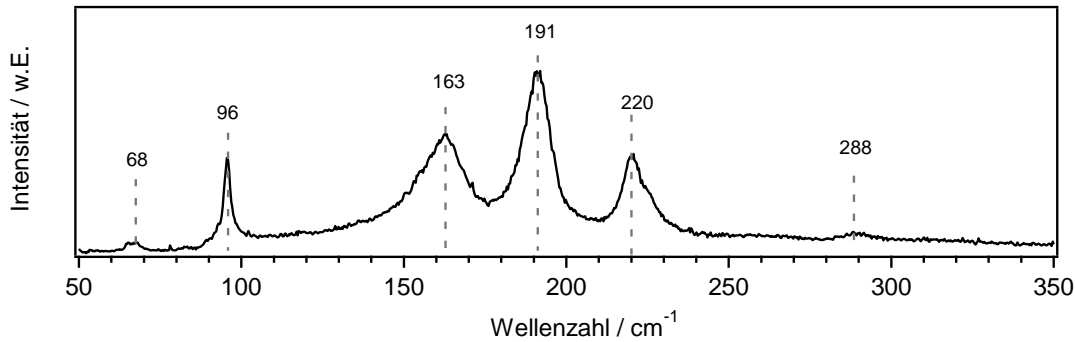


Abbildung 10.12.: Ramanspektrum einer SnS-Schicht auf einem Glas|Mo|Au-Substrat. Es sind ausschließlich Schwingungsbanden des SnS vorhanden, jedoch mit veränderten Intensitätsverhältnissen gegenüber TCO|SnS-Proben.

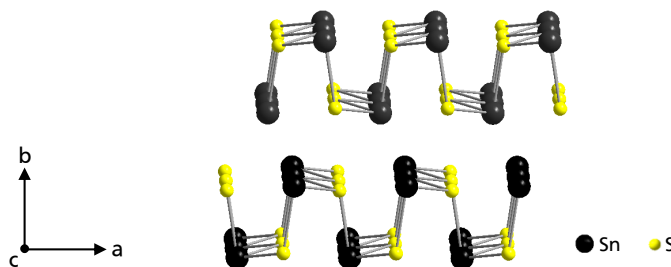


Abbildung 10.13.: Darstellung der SnS-Oberfläche und der Doppelschichtstruktur beim Wachstum auf Au in [010]-Richtung.

strate Au und Mo treten nur der (040)-Reflex ($31,96^\circ$) und der (080)-Reflex ($66,8^\circ$) des orthorhombischen SnS auf. Die SnS-Schicht wächst somit bevorzugt in [010]-Richtung auf dem Goldsubstrat auf. Ursächlich hierfür könnte die ausgeprägte Vorzugsorientierung des kubisch flächenzentrierten Goldes in [111]-Richtung sein. Unter Berücksichtigung der Beobachtungen aus dem Grenzflächenexperiment Au|SnS ist es allerdings auch möglich, dass die an der Grenzfläche gebildete AuSn-Legierung, die eine hexagonal primitive Struktur aufweist [173], einen Einfluss auf das orientierte SnS-Wachstum hat. Um den Einfluss dieser Grenzflächenphase auf das SnS-Wachstum auszuschließen oder zu bestätigen, wären weitere Untersuchungen auf unterschiedlich orientierten Au-Substraten nötig. In Anbetracht der Anisotropie der Löcherbeweglichkeiten [51, 49], könnte die [010]-Orientierung der SnS-Schicht sich jedoch nachteilig auf die Funktionsweise der Solarzelle auswirken. Während die Beweglichkeiten in a und c Richtung laut Albers et al. mit einem Verhältnis von $1,15 \pm 0,5$ vergleichbar sind, ist das a/b-Verhältnis von $5,5 \pm 0,5$ deutlich größer [51]. Diese verringerte Beweglichkeit senkrecht zu den in Abbildung 10.13 gezeigten Doppelschichten, könnte den Serienwiderstand der SnS-Schicht erhöhen und so die Kurzschlussstromdichte verringern. Die Textur der SnS-Schicht wirkt sich somit negativ und die Korngröße positiv auf den Serienwiderstand der SnS-Schicht auf. Welcher Effekt dominiert, wird im folgenden Abschnitt, in dem Superstrat- und Substratsolarzellen verglichen werden, diskutiert.

10.1.3 Solarzellen

Solarzellen mit Au-Rückkontakt wurden sowohl in Substrat- als auch in Superstratkonfiguration hergestellt und charakterisiert. Die Präparation der SnS-Schichten für die Superstratsolarzellen erfolgte sowohl am DAISY-MAT als auch am DAYSOL, die der Substratsolarzellen jedoch ausschließ-

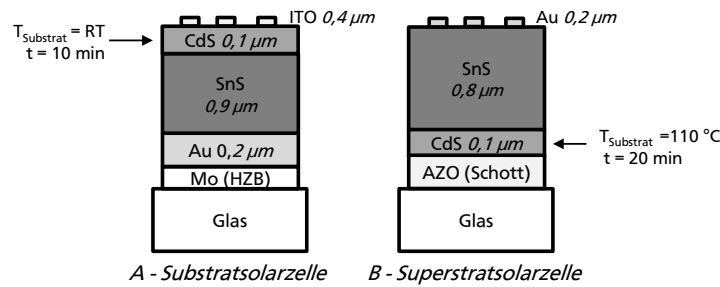


Abbildung 10.14.: Bauelementstrukturen der Substrat- und Superstratsolarzellen mit Au-Rückkontakt

lich am DAISY-SOL. Um die beiden Bauelementstrukturen vergleichen zu können, werden in diesem Abschnitt ausschließlich Solarzellen vorgestellt, deren SnS-Schicht am DAISY-SOL hergestellt wurde ($T_{\text{Substrat}} = 175^\circ\text{C}$, $T_{\text{Tiegel}} = 580^\circ\text{C}$, Abstand Substrat-Tiegel 125 mm). Ergebnisse der am DAISY-MAT gefertigten Solarzellen mit Au -Rückkontakt werden in Kapitel 11.1.4 gezeigt.

Die Substratkonfiguration wurde durch die Abfolge Glas|Mo|Au|SnS|CdS|ITO realisiert. Die Glas|Mo-Substrate vom HZB wurden hierfür mit einer ca. 200 nm dicken Goldschicht besputtert. Nach der Deposition der SnS-Absorberschicht erfolgte die Abscheidung einer 100 nm dicken CdS-Pufferschicht. Als Frontkontakt wurde ITO mit einer Schattenmaske aufgebracht. Auf diese Weise wurden je drei 2x2 mm, 3x3 mm und 4x4 mm große Solarzellen auf einer Probe erhalten. Fast alle dieser Solarzellen zeigten jedoch eine ohmsche Strom-Spannungs-Charakteristik. Im vorigen Abschnitt, in dem die SnS-Schichteigenschaften auf dem Goldsubstrat beschrieben wurden, haben sich zwei Aspekte herauskristallisiert die negativen Einfluss auf die Solarzellenfunktion haben können. Einerseits war dies die Vorzugsorientierung des SnS in [010]-Richtung, die zu einem erhöhten Serienwiderstand und somit verringerter Kurzschlussstromdichte führen könnte. Sie sollte jedoch nicht zu Kurzschlüssen führen. Die andere Problematik stellt die raue SnS-Oberfläche dar. Es scheint daher wahrscheinlich, dass die SnS-Schicht aufgrund der herausstehenden SnS-Plättchen nicht vollständig mit der CdS-Pufferschicht bedeckt worden ist. Beim nachfolgenden ITO-Sputterschritt sind dann vermutlich SnS|ITO- unter Umständen aber auch Au|ITO-Kontakte entstanden, die die Kurzschlüsse hervorgerufen haben. Lediglich bei einer einzigen Solarzelle wurde ein Diodenverhalten beobachtet.

Im Gegensatz dazu zeigen die Superstratsolarzellen mit der Bauelementstruktur Glas|AZO|CdS|SnS|Au eine sehr gute Reproduzierbarkeit. Dies ist auf die dichte CdS-Pufferschicht zurückzuführen (vergleiche Kapitel 11.1). Die Bauelementstrukturen der Substrat- und Superstratsolarzelle sind in Abbildung 10.14 mit Angabe der Schichtdicken und Herstellungsparameter der SnS- und CdS-Schichten gegenübergestellt.

Die Kennlinien der besten 4 mm² großen Substrat- und der Superstratsolarzelle vor und nach einer zusätzlichen Temperaturbehandlung auf einer Heizplatte bei 200 °C sind in Abbildung 10.15 a) gezeigt. Es ist sofort erkennbar, dass die Superstratsolarzelle ein besseres gleichrichtendes Verhalten zeigt als die Substratsolarzelle. Dieses Verhalten ist auf die unterschiedlichen Parallelwiderstände zurückzuführen. Die Kennwerte in Tabelle 10.1 zeigen, dass der Parallelwiderstand der Superstratsolarzelle sechs bis siebenfach größer ist als der der Substratsolarzelle. Dies wirkt sich insbesondere auf die Leerlaufspannungen aus, die bei der Substratsolarzelle lediglich 69 mV beträgt und bei der Superstratsolarzelle immerhin 164 mV. Obwohl die Kurzschlussstromdichte der Substratsolarzelle etwas besser ist, zeigt sie einen Wirkungsgrad von 0,13 %, während die umgekehrte Bauweise zu einem Wirkungsgrad von 0,38 % führt. Da der Großteil der Substratsolarzellen ein ohmsches Verhalten zeigte, ist es wahrschein-

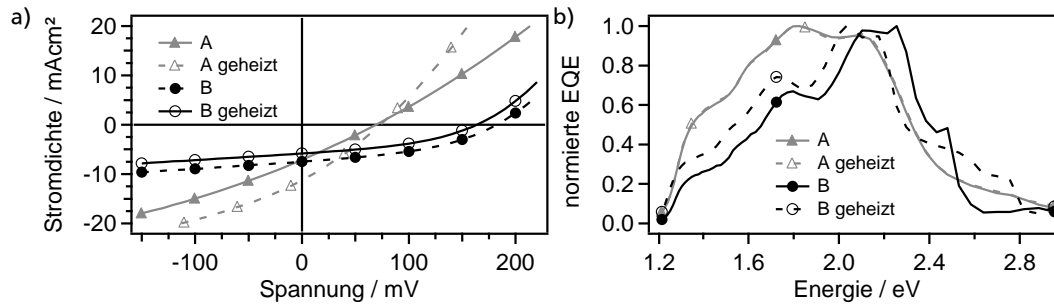


Abbildung 10.15.: a) Stromdichte-Spannungs-Kennlinien und b) externe Quanteneffizienz einer Substratsolarzelle (A) und Superstratsolarzelle (B) vor und nach einer 30-minütigen bzw. 10-minütigen Temperaturbehandlung auf einer Heizplatte bei 200 °C

Tabelle 10.1.: Maximale Kennwerte für 4 mm² große SnS-Solarzellen mit Au-Rückkontakt in Substrat- (A) und Superstratkonfiguration (B) vor und nach einem Heizschritt auf einer Heizplatte

Probe	Heizschritt [mm ²]	η [%]	FF [%]	j_{SC} [mA/cm ²]	$j_{SC,EQE}$ [mA/cm ²]	U_{OC} [mV]	R_S [Ω cm ²]	R_P [Ω cm ²]
A	–	0,13	25,8	7,1	11,5	69	9,1	11
	20 min 200 °C	0,24	28,5	11,3	–	73	4,7	9
	30 min 200 °C	0,14	25,5	7,5	13,5	74	9,6	10
B	–	0,38	40,0	5,85	3,9	164	10,8	72
	10 min 200 °C	0,56	41,2	7,48	6,3	182	8,7	60

lich, dass auch in der funktionierenden Solarzelle, relativ hohe Leckströme vorliegen, die den geringen Parallelwiderstand und die geringe Leerlaufspannung herbeiführen. Ein Vergleich der Leerlaufspannungen der Substrat- und Superstratsolarzellen unter Berücksichtigung der Barrierenhöhen zwischen Au und SnS aus Kapitel 10.1.1 sowie der Bandanpassungen zwischen CdS und SnS aus Kapitel 11.1.3 ist daher nicht möglich.

Durch zusätzliche Heizschritte der beiden Solarzellen, konnten insbesondere der Serienwiderstand und die Kurzschlussstromdichte erhöht werden. Möglicherweise verbessert der kurze Heizschritt die Grenzflächen in der Solarzelle durch eine Reduktion von Defektzuständen. Die maximalen Wirkungsgrade von 0,24 % für die Substratsolarzelle und 0,56 % für die Superstratsolarzelle wurden nach insgesamt 20 min bzw. 10 min Heizzeit erreicht. Wie beispielhaft für die Substratsolarzelle gezeigt, kann der Wirkungsgrad der Solarzelle durch zu langes Heizen jedoch schnell wieder abnehmen.

Sowohl für die Substrat- als auch für die Superstratsolarzelle wurde die externe Quanteneffizienz gemessen. Einmal direkt nach der Fertigstellung und zusätzlich nach dem Heizschritt von insgesamt 30 min bei der Substratsolarzelle bzw. 10 min bei der Superstratsolarzelle. Die Spektren sind in Abbildung 10.15 b) gezeigt. Zunächst fällt auf, dass die Interferenzen für die beiden Solarzellentypen nicht bei gleichen Energien liegen. Ursächlich hierfür ist insbesondere die unterschiedliche Schichtdicke des Frontkontakts. Die EQE im Bereich für Energien größer 2,4 eV ist für Substrat- und Superstratsolarzellen gleich hoch, dies deutet darauf hin, dass die CdS-Schichtdicken in beiden Solarzellen, wie bei der Präparation angestrebt wurde, gleich hoch sind. Für Energien kleiner 2,4 eV zeigt hingegen die Substratsolarzelle deutlich höhere Quanteneffizienzen als die Superstratsolarzelle. Aufgrund der starken Textur in [010]-Richtung der SnS-Schicht in der Substratsolarzelle und damit geringeren Ladungsträgermobilität senkrecht zur Schicht wäre hier das umgekehrte Resultat zu erwarten gewesen.

Offenbar führen jedoch die größeren Körner im Vergleich zum SnS auf CdS zu einer starken Verbesserung des Serienwiderstandes (vergleiche auch Kapitel 8.3, [123, 129]) und kompensieren so den negativen Textureinfluss.

10.1.4 Zusammenfassung

Die Grenzflächenexperimente zeigen, dass sowohl die Kontakte SnS|Au und Au|Sn ohmsch sind. Die Barrierenhöhen von 300 meV bzw. 450 meV lassen jedoch keine Ausnutzung der theoretisch möglichen Leerlaufspannung zu. Dies bestätigen die Strom-Spannungs-Charakteristiken der Substrat- und Superstratsolarzellen mit maximalen Leerlaufspannungen von 73 meV bzw. 182 meV. Die etwas geringere Leerlaufspannung wie auch die höhere Kurzschlussstromdichte der Substratsolarzelle ist vermutlich auf die Morphologie der SnS-Schicht zurückzuführen. Die zwei bis dreimal so großen SnS-Körner auf einem Au-Substrat gegenüber einer SnS-Schicht auf CdS bewirken wahrscheinlich den verbesserten Serienwiderstand und überkompensieren den negativen Effekt der verringerten Ladungsträgerbeweglichkeit im [010]-texturierten SnS. Die senkrecht herausstehenden Körner können jedoch nicht vollständig mit CdS abgedeckt werden, so dass Leckströme auftreten, die den Parallelwiderstand und somit die Leerlaufspannung verringern.

Eine (040)-Orientierung der SnS-Schicht scheint somit förderlich für die Kurzschlussstromdichte der Solarzelle zu sein, jedoch muss die Morphologie der Schicht weiter verbessert werden um Leckströme zu verringern und die Leerlaufspannung zu erhöhen. Möglicherweise könnten durch eine Optimierung der SnS-Wachstumsrate glattere SnS-Schichten auf den Au-Substraten erhalten werden. Denkbar wäre auch die Verwendung von Au(111)-Substraten. Die Barrierenhöhe am Kontakt Au|SnS ist zwar höher als für SnS|Au, der negative Effekt auf die Leerlaufspannung wird aber durch die Bandanpassung SnS|CdS, die einen geringere Leitungsbanddiskontinuität als CdS|SnS aufweist (vergleiche Kapitel 11.1.3), ausgeglichen.

10.2 Molybdän-Rückkontakt

Molybdän zählt zu den am häufigsten verwendeten Rückkontakten in Dünnschichtsolarzellen. Insbesondere bei Cu(InGa)Se₂-Dünnschichtsolarzellen findet Molybdän Anwendung [174]. Die hierfür ausschlaggebenden ohmschen Kontakteigenschaften wurden von Shafarman et al. nachgewiesen [34]. Die Austrittsarbeit von Molybdän, die je nach Orientierung des Kristalls zwischen 4,5 und 4,9 eV liegt [159], könnte gegebenenfalls auch ausreichend sein, um einen ohmschen Kontakt mit SnS zu bilden. Obwohl Molybdän bereits für SnS-Solarzellen zum Beispiel von Bashkirov et al. [66] und Hirano et al. [68] eingesetzt wurde, wurde noch keine Studie zu den Kontakteigenschaften veröffentlicht. Aufgrund der vielversprechenden Effizienz (2,04 %) der SnS-Solarzelle mit Mo-Rückkontakt von Sinsermsuksakul et al. [7] wurde Molybdän in dieser Arbeit als Rückkontakt für SnS-Solarzellen untersucht. Im folgenden Abschnitt werden zunächst die Bandanpassungen zwischen SnS und Molybdän sowie zwischen SnS und Molybdänoxid vorgestellt. Im Weiteren wird in Abschnitt 10.2.2 das Wachstum des SnS auf einem Mo-Substrat für die Herstellung von Substratsolarzellen analysiert. Erste Solarzellen mit Mo-Rückkontakt werden in den Abschnitt 10.2.3 gezeigt.

10.2.1 Die Bandanpassungen $\text{Mo}_x\text{O}_y|\text{SnS}$, $\text{Mo}|\text{SnS}$ und $\text{SnS}|\text{Mo}$

Die elektronische Bandanpassung zwischen SnS und dem Rückkontakt Mo wurde ebenfalls für den Einsatz in einer Substrat- und einer Superstratsolarzelle untersucht. Im Folgenden soll zunächst das Grenzflächenexperiment $\text{Mo}_x\text{O}_y|\text{SnS}$ vorgestellt werden, bevor im Anschluss die Bandanpassungen mit oxidfreiem Molybdän ($\text{Mo}|\text{SnS}$, $\text{SnS}|\text{Mo}$) präsentiert werden.

$\text{Mo}_x\text{O}_y|\text{SnS}$

Die erste Bandanpassung zwischen Mo und SnS wurde am DAISY-MAT untersucht. Hierfür wurde ein am HZB hergestelltes Mo-Substrat verwendet. Nach dem Einschleusen in das Vakuumsystem wurde das Mo-Substrat für 1 h unter Argon-Fluss bei einer Temperatur von 290 °C geheizt, um Kohlenwasserstoffe von der Oberfläche zu entfernen. Wie anhand der Detailspektren in Abbildung 10.16 erkennbar ist, konnte im Gegensatz zu den Kohlenwasserstoffen der Sauerstoff nicht vollständig von der Mo-Oberfläche entfernt werden, so dass in diesem Fall die Bandanpassung zwischen dem nativen Molybdänoxid und SnS untersucht wurde. Das SnS wurde in der PVD-Kammer aus dem zylindrischen Tiegel ohne Knudsenaufsatz schrittweise auf das Mo_xO_y -Substrat aufgedampft ($T_{\text{Substrat}} = 250\text{ °C}$, $T_{\text{Tiegel}} = 600\text{ °C}$, Abstand Substrat-Tiegel 125 mm).

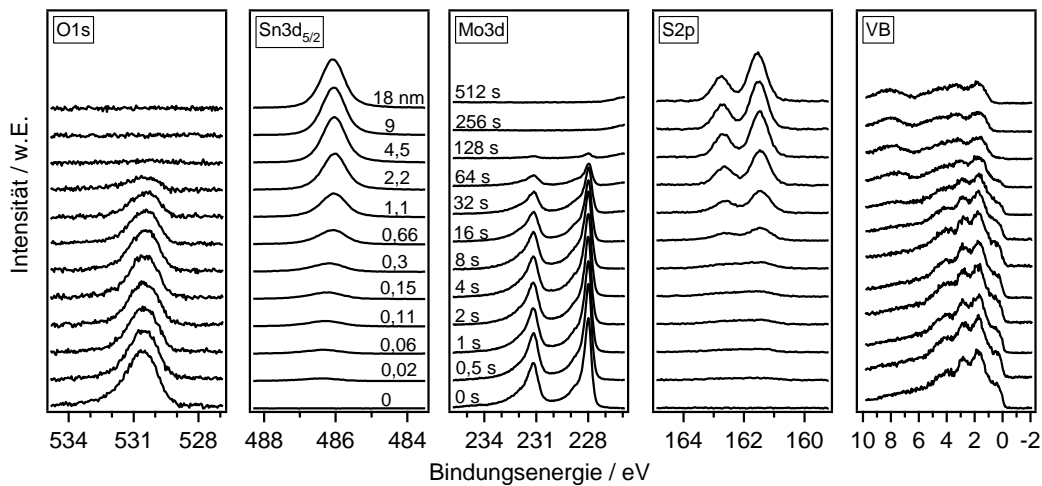


Abbildung 10.16.: XP-Detailspektren bei der sukzessiven Abscheidung von SnS auf Mo_xO_y . Gezeigt sind die Mo3d-, $\text{Sn3d}_{5/2}$ - und S2p- Emissionslinien sowie die Valenzbandspektren. Die Depositionszeiten und die SnS-Schichtdicken sind im Graphen der Mo3d-Linie bzw. der $\text{Sn3d}_{5/2}$ -Linie für jeden Schritt angegeben.

Die nach jedem Bedampfungsschritt mit XPS gemessenen Detailspektren der $\text{Sn3d}_{5/2}$ -, S2p-, Mo3d- und O1s-Emissionslinien sowie die Valenzbandspektren sind in Abbildung 10.16 gezeigt. Es sei angemerkt, dass die Spektren des Substrats Anteile von metallische Mo bei $E_{\text{B,Mo3d5/2}} = 227,98\text{ eV}$ als auch von oxidiertem Mo bei etwa 228,9 eV zeigen. Mit zunehmender SnS-Depositionszeit ist die Abnahme der Substrat- und die Zunahme der $\text{Sn3d}_{5/2}$ - und S2p-Intensitäten zu beobachten. Auf den ersten Blick sind in diesen Spektren zunächst keine Besonderheiten zu erkennen. Erst bei einer Auftragung der für alle $\text{Sn3d}_{5/2}$ - und S2p-Spektren auf eine normierte Intensität in Abbildung 10.17 fällt auf, dass die Emissionslinien zunächst eine hohe Halbwertsbreite haben, die mit zunehmender Depositionszeit stetig abnimmt. Dies deutet darauf hin, dass zu Beginn sowohl im S2p- als auch im $\text{Sn3d}_{5/2}$ -Spektrum eine zweite Emissionslinie bei höherer Bindungsenergie vorhanden ist, deren Intensität mit zunehmender Depositionszeit abnimmt. Die Bindungsenergien dieser Linien liegen bei

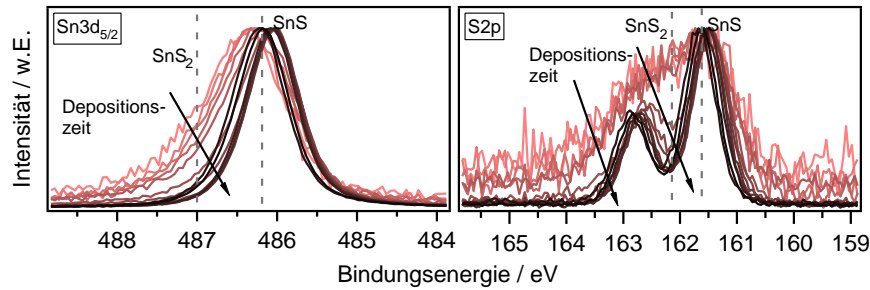


Abbildung 10.17.: Normierte Darstellung der XP-Spektren der $\text{Sn}3d_{5/2}$ - und $\text{S}2p$ -Emissionslinien aus Abbildung 10.16. Die Grenzflächenphase SnS_2 ist deutlich an der größeren Halbwertsbreite erkennbar.

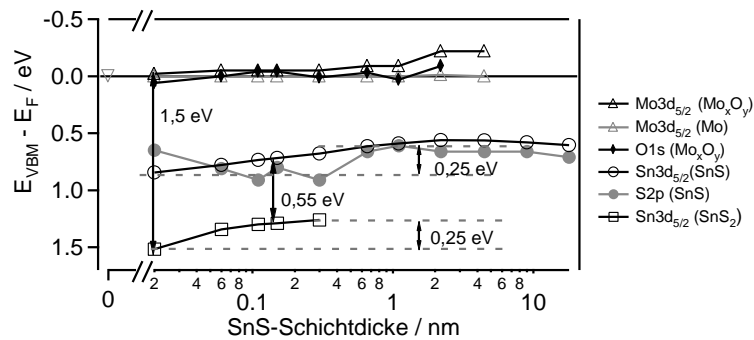


Abbildung 10.18.: Entwicklung der Bindungsenergien mit fortschreitender SnS -Schichtdicke beim Grenzflächenexperiment $\text{Mo}_x\text{O}_y|\text{SnS}$.

487,0 eV und 162,3 eV während die Hauptlinien bei 486,3 eV und 161,6 eV liegen. Aufgrund dieser Bindungsenergien, lässt sich wie bei der Grenzfläche $\text{AZO}|\text{SnS}$ auf eine Entstehung von SnS_2 an der Grenzfläche schließen, bevor das SnS -Wachstum einsetzt.

Die Änderung der Bindungsenergie aller Emissionslinien mit zunehmender SnS -Bedeckung ist in Abbildung 10.18 aufgetragen. Die Schichtdicke wurde hierfür nach Gleichung (5.6) unter Verwendung der mittleren freien Weglänge der $\text{Mo}3d_{5/2}$ -Elektronen in einer SnS -Matrix von 3,559 nm verwendet. Da in den Valenzbandspektren der ersten Depositionsschritte aufgrund des intensiven Beitrags des Mo und Mo_xO_y die Position des Valenzbandmaximums des SnS_2 nicht bestimmt werden kann, wurden die in anderen Experimenten ermittelten Werten für den Abstand zwischen Valenzbandmaximum und den Kernemissionslinien verwendet ($E_{\text{Bin},\text{Sn}3d_{5/2}} - E_{\text{VBM}} = 485,4 \text{ eV}$, $E_{\text{Bin},\text{S}2p_{3/2}} - E_{\text{VBM}} = 160,9 \text{ eV}$). Die metallische $\text{Mo}3d_{5/2}$ -Komponente zeigt erwartungsgemäß keine Änderung der Bindungsenergie. Ebenso die Bindungsenergien der $\text{O}1s$ - und $\text{Mo}3d_{5/2}$ -Linie der oxidischen Komponente bleiben weitgehend unverändert. Bei den Emissionslinien des SnS und SnS_2 ist hingegen eine Verschiebung zu geringeren Bindungsenergien zu beobachten, so dass von einer Bandverbiegung der Grenzflächenphase von 250 meV ausgegangen werden kann. Als Valenzbandoffset zwischen Mo_xO_y und SnS_2 kann ein Wert von 1,5 eV abgelesen werden. Zwischen SnS_2 und SnS beträgt dieser 0,55 eV.

Mit den Werten für die Bandverbiegung und die Valenzbanddiskontinuitäten kann das Banddiagramm an der Grenzfläche $\text{Mo}_x\text{O}_y|\text{SnS}$ wie in Abbildung 10.19 a) gezeichnet werden. Die angegebenen Austrittsarbeiten für Molybdänoxid von 5,27 eV und für SnS von 4,2 eV wurden aus den UP-Spektren in Abbildung 10.19 b) bestimmt. Die Austrittsarbeit des Substrats liegt damit zwischen den für reines Molybdän zu erwartenden Werten von 4,44 eV–4,58 eV, die ebenfalls in dieser Arbeit ermittelt wurden, und den aus Arbeiten in der Arbeitsgruppe bekannten Austrittsarbeiten für MoO_{2+x} von 6,07 eV

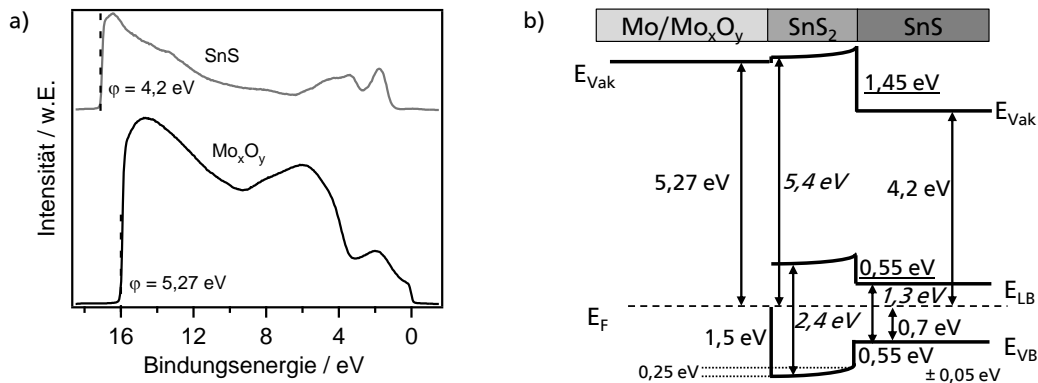


Abbildung 10.19.: a) UP-Spektren des Mo_xO_y-Substrats und der SnS-Schicht nach dem letzten Depositionsschritt. b) Bandanpassung an der Grenzfläche Mo_xO_y|SnS. Gemessene Werte sind normal, Literaturwerte kursiv gedruckt und berechnete Werte unterstrichen.

und MoO₃ von 6,8 eV. Damit ergibt sich als Leitungsbandoffset zwischen SnS₂ und SnS ein Wert von 0,55 eV.

Die Bandanpassung zu Mo_xO_y kann als ungeeignet für die Solarzelle eingestuft werden. Unter Vernachlässigung des SnS₂ liegt eine Barrierenhöhe von 0,7 eV zwischen SnS und Mo_xO_y vor. Durch die zusätzliche SnS₂-Grenzfläche existiert zudem eine Barriere von 550 meV, die trotz der geringen SnS₂-Schichtdicke (<1 nm) den Ladungsträgertransport der Löcher vom SnS ins Mo_xO_y behindern könnte. Durch Defektzustände an der Grenzfläche SnS₂|SnS könnte es, aufgrund des nahezu in Bandlückenmitte liegenden Fermi-niveaus, zu einer verstärkten Rekombination der Ladungsträger kommen. Ein oxidiertes Molybdänsubstrat eignet sich demnach nicht als Rückkontakt für die SnS-Solarzelle. Ob eine oxidfreie Molybdänschicht als Rückkontakt für SnS-Solarzellen in Frage kommt, wird im folgenden Abschnitt untersucht.

Mo|SnS

Zur Untersuchung der Bandanpassung zwischen reinem Molybdän und Zinnsulfid wurde eine oxidfreie Molybdänschicht in der Sputterkammer des DAISY-SOL durch DC-Magnetronsputtern hergestellt und schrittweise mit SnS ($T_{\text{Substrat}} = 175^\circ\text{C}$, $T_{\text{Tiegel}} = 580^\circ\text{C}$, Abstand Substrat-Tiegel 125 mm) bedampft. Die nach jedem Schritt gemessenen Detailspektren der Sn3d_{5/2}-, S2p- und Mo3d-Emissionslinien sowie die Valenzbandspektren sind in Abbildung 10.20 aufgetragen.

Auffällig ist, dass die S2p-Emissionslinie mit zunehmender SnS-Depositionszeit stärker an Intensität zunimmt als die Sn3d_{5/2}-Emissionslinie. Besonders deutlich ist dies in der Auftragung der normierten integralen Intensität über der Depositionszeit in Abbildung 10.21 a) erkennbar. Dieses Verhalten ist ein erstes Indiz dafür, dass zu Beginn kein bzw. nur ein geringes SnS-Wachstum stattfindet. Auch ist bei der S2p-Emissionslinie nach einer SnS-Depositionszeit von 158 s eine deutlich Vergrößerung der Halbwertsbreite festzustellen, was auf die Existenz zweier verschiedener schwefelhaltiger Komponenten schließen lässt. Einerseits handelt es sich hierbei um SnS, dessen S2p-Linie bei einer Bindungsenergie von 161,3 eV liegt. Diese Komponente im S2p-Spektrum wird jedoch erst ab ca. 158 s dominant. Welche weiteren schwefelhaltigen Verbindungen insbesondere bei den ersten Depositionsschritten auftreten, wird bei Betrachtung der normierten Detailspektren der Mo3d_{5/2}- und Sn3d_{5/2}-Linien in Abbildung 10.22 a) deutlich. Sowohl bei Molybdän als auch beim Zinn ist eine Veränderung der Halbwertsbreite zu beobachten. Bei der Sn3d_{5/2}-Linie ist zu Beginn neben der zum SnS gehörenden Komponente bei 486,0 eV Bindungsenergie eine weitere Komponente bei höherer Bin-

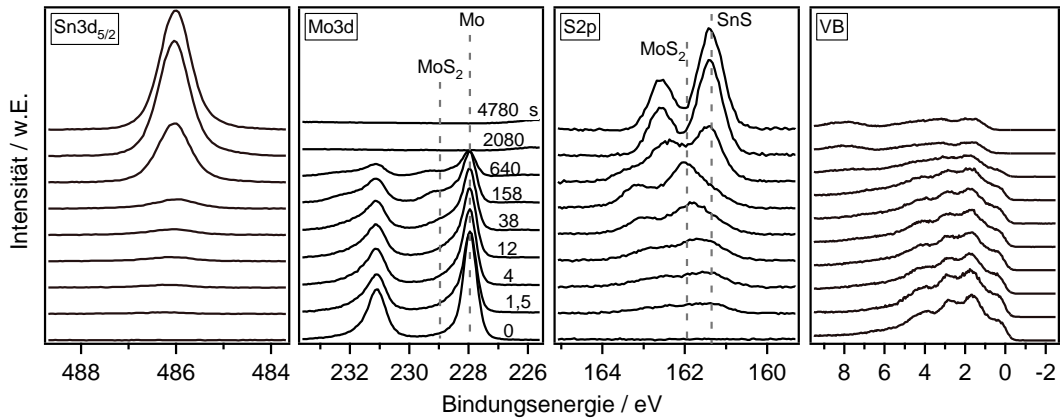


Abbildung 10.20.: XP-Detailspektren bei der sukzessiven Abscheidung von SnS auf Mo. Gezeigt sind die Mo3d-, Sn3d_{5/2}-, S2p-Emissionslinien sowie die Valenzbandspektren. Die SnS-Depositionszeit ist im Graphen der Mo3d-Linie in Sekunden angegeben.

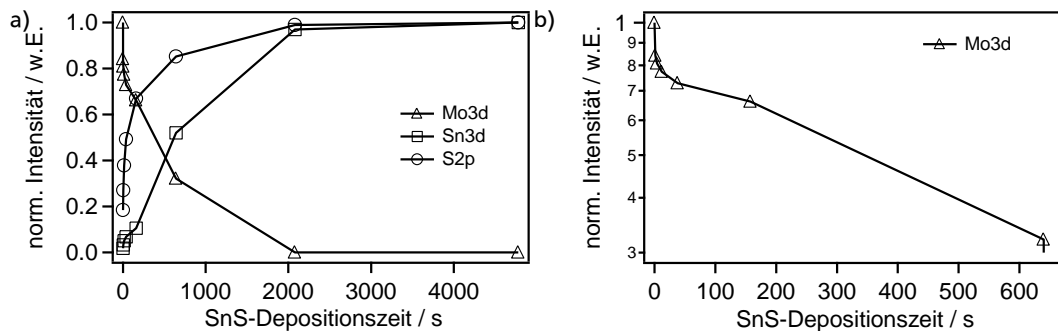


Abbildung 10.21.: a) Intensitätsentwicklung der Mo3d-, Sn3d_{5/2}- und S2p-Emissionslinien beim Grenzflächenexperiment Mo|SnS. b) Logarithmische Darstellung der Intensitätsabnahme der Mo3d-Emissionslinie.

ungsenergie von 486,8 eV zu beobachten. Die Bindungsenergie lässt darauf schließen, dass es sich hierbei um SnS₂ handelt (vergleiche Kapitel 9.5). Jedoch ist die Intensität der Sn3d_{5/2}-Linie des SnS₂ im Vergleich zu der zweiten Schwefelkomponente zu klein, als dass diese nur auf die Existenz von SnS₂ zurückzuführen sein kann. Die Mo3d_{5/2}-Emissionslinie zeigt ebenso das Auftreten einer zweiten Komponente nach dem ersten Depositionsschritt. Diese liegt bei etwa 700 meV höherer Bindungsenergie verglichen mit der metallischen Komponente und ist demnach in einem oxidierten Bindungszustand. Aufgrund der Bindungsenergie und der Tatsache, dass keine weiteren Elemente außer Mo, Sn und S vorhanden sind, ist es naheliegend dass MoS₂ gebildet wird. Die Bindungsenergie der S2p_{3/2}-Linie des MoS₂ liegt im Bereich von 161,8 eV bis 162,4 eV [175, 176] und überlappt damit mit der des SnS₂ bei 161,6 eV–162,2 eV [127, 177], so dass diese beiden schwefelhaltigen Komponenten die hohe Intensität der S2p-Emission im Vergleich zur Sn3d_{5/2}-Emission erklären.

Bei der Deposition von SnS auf eine oxidfreie Molybdän-Schicht findet folglich zunächst eine Sulfurierung des Mo-Substrates statt. Bevor schließlich SnS aufwächst, kommt es zudem zur Bildung von SnS₂. Die Reaktivität dieser Grenzfläche bestätigte sich auch in Untersuchungen von Bashkirov et al. [66]. Bei der Abscheidung von SnS auf Mo durch die *hot wall* Depositionsmethode wurde durch augerelektronenspektroskopische Untersuchungen der Autoren gezeigt, dass eine Diffusion von Sn und

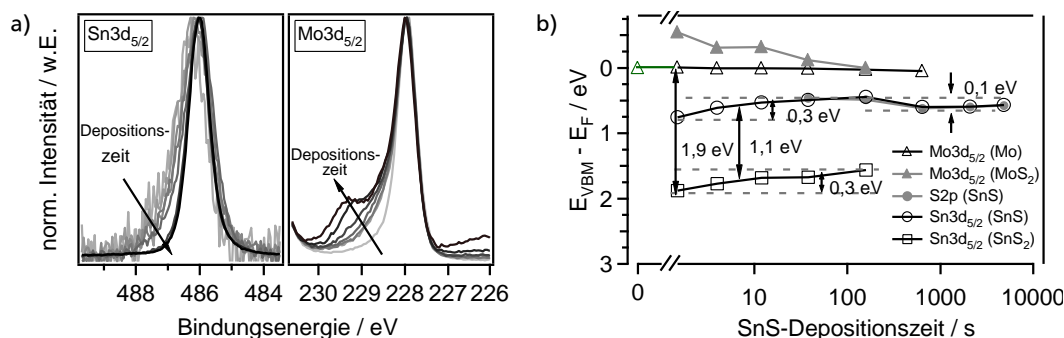


Abbildung 10.22.: a) Die normierte Darstellung der XP-Spektren der Mo3d- und Sn3d_{5/2}-Emissionslinien aus Abbildung 10.20 zeigt die SnS₂- und MoS₂-Grenzflächenphasen. b) Entwicklung der Bindungsenergien mit zunehmender SnS-Depositionszeit beim Grenzflächenexperiment Mo|SnS.

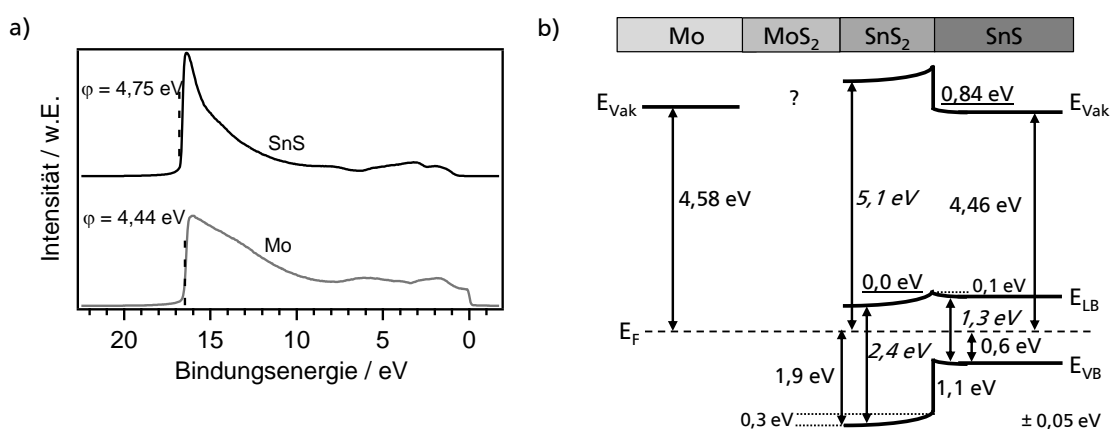


Abbildung 10.23.: a) UP-Spektren des Mo-Substrats und der SnS-Schicht nach dem letzten Depositionsschritt beim Grenzflächenexperiment Mo|SnS. b) Bandenanpassung an der Grenzfläche Mo|SnS. Gemessene Werte sind normal, Literaturwerte kursiv gedruckt und berechnete Werte unterstrichen.

S in die Mo-Schicht erfolgt. Die XRD Analyse der Autoren ließ jedoch nicht auf die Bildung neuer Phasen schließen, wie sie hier in den XPS-Messungen gezeigt wurden.

Aufgrund der Sulfurisierung des Mo ist es nicht möglich die Schichtdicke der SnS-Schicht aus der Dämpfung der Substratmissionen abzuschätzen. Wie in Abbildung 10.21 b) deutlich zu erkennen ist, sinkt die Intensität der Mo3d-Linie während der ersten 12 s sehr stark. In diesem Bereich findet jedoch kaum ein SnS-Wachstum statt, so dass die Dämpfung durch die MoS₂-Bildung hervorgerufen werden muss. Die Bindungsenergien der einzelnen Emissionslinien sind in Abbildung 10.22 b) daher über der Depositionszeit und nicht über der SnS-Schichtdicke aufgetragen. Während sich die Bindungsenergie des metallischen Mo erwartungsgemäß nicht ändert, wird für die Mo3d-Emissionslinie des MoS₂ eine Verschiebung von 500 meV zu höheren Bindungsenergien beobachtet. Die Sn3d_{5/2}-Linie des SnS₂ zeigt dagegen eine Verschiebung um ca. 400 meV zu geringeren Bindungsenergien. Für die Emissionslinien des SnS tritt ebenfalls zunächst eine Verschiebung zu geringeren Bindungsenergien um ca. 300 meV auf, bevor sie wieder um 100 meV zurück schieben.

Aus den UP-Spektren in Abbildung 10.23 a) wurden die Austrittsarbeiten von SnS und Mo bestimmt. Mit 4,46 eV für SnS und 4,58 eV für Mo sind diese nahezu identisch. Die Austrittsarbeit von Mo ist damit in guter Übereinstimmung mit Werten von 4,53 eV und 4,55 eV für (100) und (111) orientierte Mo aus [159]. Das mit diesen Werten gezeichnete Banddiagramm ist in Abbildung 10.23 b) gezeigt.

Der Bandverlauf der MoS_2 -Phase ist nicht eingezeichnet, da die hierfür notwendige Lage des Valenzbandmaximums selbst aus Differenzspektren nicht bestimmt werden konnte. Unter Vernachlässigung der Grenzflächenphasen, liegt mit der im SnS beobachteten Bandverbiegung eine Barrierenhöhe von 0,5 eV und damit ein ohmscher Kontakt zwischen SnS und Mo vor. Das SnS_2 kann auch hier aufgrund von Defekten und dem hohen Leitungsbandoffset zu SnS, der als Barriere für die im SnS erzeugten Löcher wirken kann, trotz der geringen Schichtdicke negativen Einfluss auf die Solarzellenfunktion ausüben. Die Barrierenhöhe lässt insbesondere keine hohe Leerlaufspannung zu. Dass die von Sinsermsuksakul gebaute $\text{Mo}|\text{SnS}|\text{Zn}(\text{O,S})|\text{ZnO}|\text{ITO}$ -Solarzelle mit dem bisher höchsten Wirkungsgrad von 2,04 % nur eine Leerlaufspannung von 240 meV zeigt, unterstreicht diese Vermutung auch wenn das SnS durch einen pulsed CVD-Prozess hergestellt wurde und weitere Grenzflächen in der Solarzelle berücksichtigt werden müssen [7].

SnS|Mo

Für das Grenzflächenexperiment in Rückrichtung wurde zunächst die SnS-Schicht ($T_{\text{Substrat}} = 150^\circ\text{C}$, $T_{\text{Tiegel}} = 580^\circ\text{C}$, Abstand Substrat-Tiegel 125 mm) auf einem $\text{AZO}|\text{CdS}$ -Substrat abgeschieden und schließlich Mo mittels DC-Magnetronspütern sukzessiv darauf deponiert. Die nach jedem Sputterschritt gemessenen XP-Spektren sind in Abbildung 10.24 gezeigt.

Nach dem ersten Mo-Depositionsschritt ist eine deutlich Veränderung in den $\text{S}2\text{p}$ - und $\text{Sn}3\text{d}_{5/2}$ -Spektren im Vergleich zur reinen SnS-Schicht erkennbar. Beide Emissionslinien sind um circa 300 meV zu höheren Bindungsenergien verschoben. Zusätzlich ist eine zweite $\text{Sn}3\text{d}_{5/2}$ -Linie bei einer Bindungsenergie von 485,0 eV zu erkennen, deren Intensität mit zunehmender Depositionszeit zunächst ansteigt, während die Hauptlinie an Intensität verliert. Unter Berücksichtigung der beim Sputtertiefenprofil mit Argon in Kapitel 9.5 und beim Grenzflächenexperiment $\text{SnS}|\text{Au}$ in Kapitel 10.1.1 beobachteten Veränderungen, kann geschlussfolgert werden, dass auch bei der Deposition des Mo mittels DC-Magnetronspütern Schwefel präferentiell aus der SnS-Schicht herausgelöst wird. Durch diesen Schwefelverlust wird einerseits das SnS stärker n-dotiert. Andererseits entsteht auch elementares Zinn in oberflächennahen Bereichen.

Eine weitere Beobachtung erfolgt bei Betrachtung der Halbwertsbreiten der $\text{S}2\text{p}$ -Linien. Hierzu sind die $\text{S}2\text{p}$ -Spektren in der Auftragung in Abbildung 10.25 mit normierter Intensität dargestellt. Es ist, wie bei der Grenzfläche $\text{Mo}|\text{SnS}$, auch hier eine zweite $\text{S}2\text{p}$ -Emissionslinie zusätzlich zu der des SnS

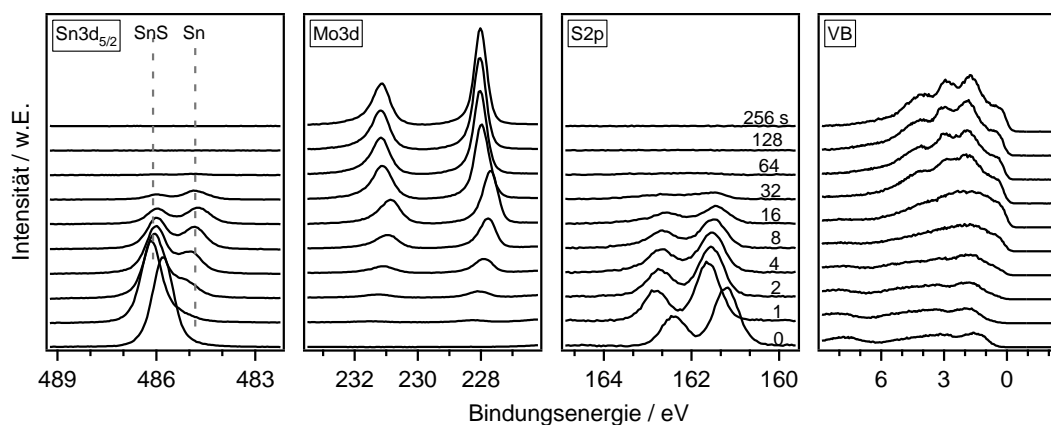


Abbildung 10.24.: XP-Detailspektren bei der sukzessiven Abscheidung von Mo auf SnS. Gezeigt sind die $\text{Mo}3\text{d}$, $\text{Sn}3\text{d}_{5/2}$ - und $\text{S}2\text{p}$ -Emissionslinien sowie die Valenzbandspektren. Die Mo-Depositionszeit ist im Graphen der $\text{S}2\text{p}$ -Linie in Sekunden angegeben.

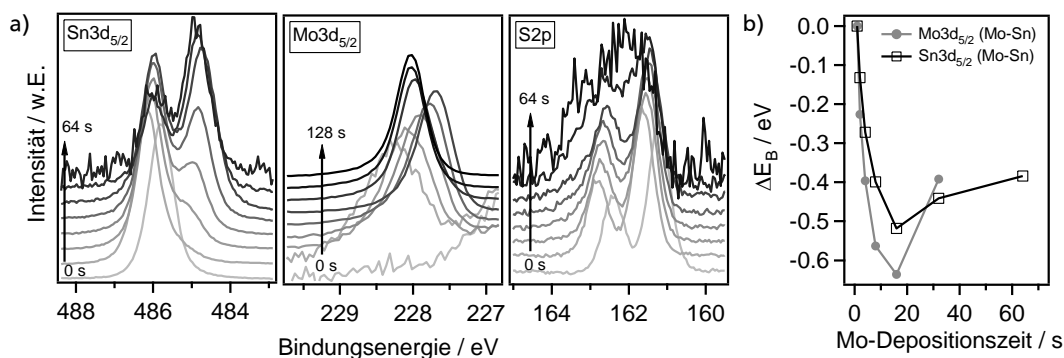


Abbildung 10.25.: a) Normierte Darstellung der XP-Spektren der Mo3d-, Sn3d_{5/2}- und S2p-Emissionslinien aus Abbildung 10.24. b) Bindungsenergieänderung der Emissionslinien von MoSn mit zunehmender Mo-Abscheidung.

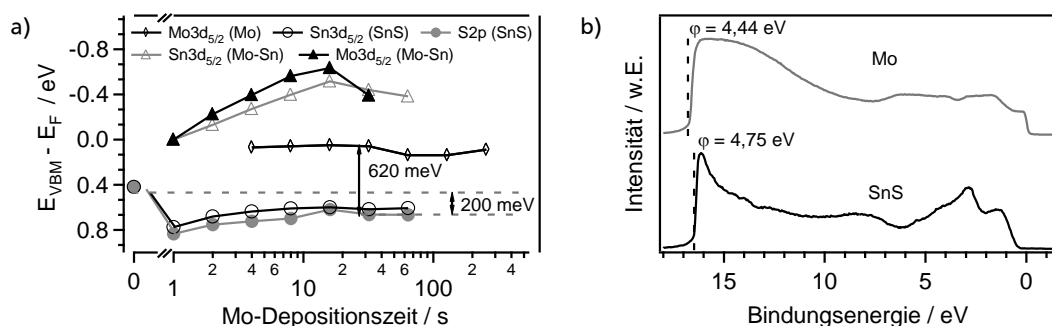


Abbildung 10.26.: a) Entwicklung der Bindungsenergie mit fortschreitender Mo-Abscheidung auf dem SnS-Substrat. b) UP-Spektren des SnS-Substrats und der Mo-Schicht nach dem letzten Depositionsschritt beim Grenzflächenexperiment SnS|Mo.

vorhanden. Diese liegt bei etwas höherer Bindungsenergie und überlagert sich mit der des SnS, wodurch der Eindruck einer S2p-Emissionslinie mit höherer Halbwertsbreite entsteht. Die Intensität dieser Linie ist im Vergleich zum Grenzflächenexperiment Mo|SnS allerdings deutlich geringer. Die Bindungsenergie dieser zweiten schwefelhaltigen Komponente ändert sich bei zunehmender Mo-Bedampfung kaum. Um zu überprüfen, ob es sich bei dieser Komponente um MoS₂ oder SnS₂ handelt, sind die normierten Mo3d_{5/2}- und Sn3d_{5/2}-Spektren ebenfalls in Abbildung 10.25 gezeigt. Da die Sn3d_{5/2}-Linie des SnS durch den Schwefelverlust zu höherer Bindungsenergie verschoben wurde, ist es schwieriger zu erkennen, ob SnS₂ entsteht. Allerdings müsste eine leichte Veränderung auf der höherenergetischen Seite der Emissionslinie in Form einer kleinen Schulter oder einer leichten Asymmetrie auftreten, wenn SnS₂ gebildet wird. Da dies nicht der Fall ist, kann mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden, dass SnS₂ an der Grenzfläche entsteht. In den Mo3d_{5/2}-Spektren ist jedoch bereits nach dem ersten Depositionsschritt ein recht breiter Peak zu erkennen, der in den folgenden vier Depositionsschritten um fast 500 meV zu höheren Bindungsenergien verschiebt. Bei Metallen kann diese Verschiebung, sofern keine Reaktion stattfindet, nur durch den Cluster Size Effekt erklärt werden (vergleiche auch Kapitel 10.1.1, [161]). Aufgrund der hohen Halbwertsbreite lässt sich allerdings vermuten, dass zwei Komponenten vorhanden sind. Einerseits muss, unter Berücksichtigung der zweiten Komponente in der S2p-Linie, MoS₂ vorliegen, deren S2p_{3/2}-Linie der Literatur zufolge bei Bindungsenergien von 161,8 eV bis 162,4 eV [175, 176] liegt. Da in der S2p-Linie des MoS₂ keine starke Änderung der Bindungsenergie beobachtet wurde, kann die Verschiebung von 500 meV nicht

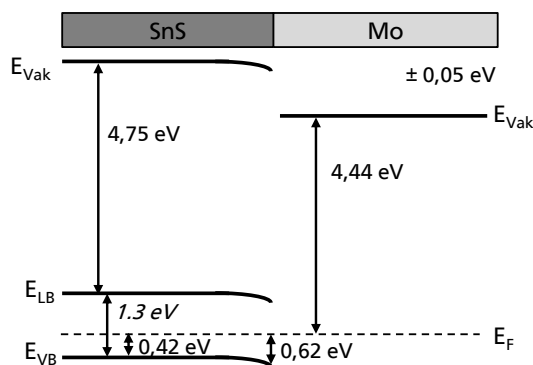


Abbildung 10.27.: Bandanpassung an der Grenzfläche SnS|Mo. Gemessene Werte sind normal, Literaturwerte kursiv gedruckt und berechnete Werte unterstrichen.

durch das MoS₂ erklärt werden. Eine nahezu parallele Verschiebung wird jedoch bei der Sn3d_{5/2}-Linie der metallischen Sn-Komponente beobachtet. Es scheint sich daher neben einer geringen Menge an MoS₂ auch eine Mo-Sn-Legierung zu bilden. Dabei entstehen vermutlich zunächst kleine Cluster. Die Verschiebung der Bindungsenergie kann dann durch die Änderung der Clustergröße erklärt werden. Reines Molybdän scheint sich erst ab einer Depositionszeit von ca. 32 s zu bilden.

Die ablaufenden Reaktionen bei der Abscheidung von Mo auf SnS können wie folgt zusammengefasst werden. Durch das DC-Sputtern des Mo auf die SnS-Schicht wird aus dieser präferentiell Schwefel herausgelöst. Das auftreffende Molybdän findet daher nur wenig Schwefel zur Bildung von MoS₂, bildet jedoch mit dem überschüssigen Zinn an der Oberfläche eine Mo-Sn-Legierung, bevor reines Molybdän aufwächst. Die Entwicklung der Bindungsenergien aller Emissionslinien ist in Abbildung 10.26 a) gezeigt. Dabei gilt es zu beachten, dass bei den Sn3d_{5/2} und Mo3d_{5/2}-Emissionslinien der Mo-Sn-Legierung nur die relativen Verschiebungen und keine absoluten Werte abgelesen werden können. Die angesprochene parallele Verschiebung dieser beiden Emissionslinien ist in dieser Darstellung deutlich zu erkennen. Für das SnS-Substrat kann eine Bandverbiegung von insgesamt 200 meV zu höheren Bindungsenergien abgelesen werden. Der Abstand zwischen Valenzbandmaximum des SnS und dem Fermi-niveau des Mo beträgt 620 meV.

Die Austrittsarbeiten wurden aus den UP-Spektren in Abbildung 10.26 b) ermittelt und betragen 4,44 eV für Mo bzw. 4,75 eV für SnS. Die Werte sind vergleichbar mit den bei der Grenzfläche Mo|SnS ermittelten Austrittsarbeiten. Mit diesen Werten ergibt sich das in Abbildung 10.27 gezeichnete Banddiagramm. Die Grenzflächenphasen wurden hierbei unberücksichtigt gelassen. Die Mo-Sn-Legierung sollte aufgrund ihrem metallischen Charakters jedoch keinen Einfluss auf die Barrierenhöhe haben. Daher kann der Kontakt SnS|Mo als ohmscher Kontakt bezeichnet werden. Jedoch sind große Verluste in der Leerlaufspannung einer Solarzelle zu erwarten. Die MoS₂-Phase könnte zudem je nach Lage des Valenz- und Leitungsbandes zu einer Barriere für die im SnS erzeugten Löcher führen. Aufgrund der geringen Schichtdicke dieser Grenzflächenphase sollte der Stromtransport allerdings nicht beeinträchtigt sein. Selbstverständlich können an den zusätzlichen Grenzflächen Defekte entstanden sein, die zu einer zusätzlichen Rekombination der Ladungsträger beitragen. Die Bandverbiegung im SnS kann ebenfalls negativen Einfluss auf die Umwandlungseffizienz haben, da die im SnS nahe dem Rückkontakt generierten Elektronen ein Driftfeld zum Rückkontakt spüren, dort rekombinieren und folglich nicht zum Photostrom beitragen.

10.2.2 SnS-Schichteigenschaften auf Mo

In diesem Abschnitt sollen die Eigenschaften von SnS-Schichten vorgestellt werden, die auf Glas|Mo-Substrate des HZB – also auf oxidiertem Mo – aufgedampft wurden. Die SnS-Deposition erfolgte am DAISY-SOL ($T_{\text{Substrat}} = 175^\circ\text{C}$, $T_{\text{Tiegel}} = 580^\circ\text{C}$, Abstand Substrat-Tiegel 125 mm).

Die XPS-Analyse der SnS-Schicht ergab ein Sn/S-Verhältnis von 1,26 und einen Abstand von 0,6 eV zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum. Die Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den SnS-Schichten auf Gold und verschiedenen TCOs (vergleiche Kapitel 10.1.2 und 9.2).

Die REM-Aufnahmen der SnS-Schicht auf dem Glas|Mo-Substrat sind in Abbildung 10.28 gezeigt. Es ist sowohl bei der Aufsicht als auch in der Querschnittsaufnahme eine ähnliche Morphologie wie die der SnS-Schichten auf TCOs (vergleiche Kapitel 9.2) zu erkennen. Die Korngröße von $765\text{ nm} \pm 80\text{ nm}$ ist ebenfalls vergleichbar mit der bei TCO|SnS-Proben bestimmten Korngrößen und deutlich kleiner als bei SnS-Schichten auf Gold. Eine ähnliche Morphologie wurde kürzlich auch von Sinsermsuksakul et al. für pulsed CVD SnS auf Mo beobachtet [7]. Wie in den Rauheitsprofilen in Abbildung 10.29 erkennbar ist, besitzt die SnS-Schicht auf Mo eine deutlich geringere Rauheit als auf Gold. Die Rauheitsparameter, ebenfalls in Abbildung 10.29 angegeben, unterstreichen dies. Das Molybdänsubstrat selbst besitzt einen sehr geringen arithmetischen Mittenrauwert von 0,4 nm. Insbesondere die Gesamthöhe des Rauheitsprofils ist mit nur 37,5 nm sehr klein. Bei den TCO-Substraten und auch bei der Au-Schicht wurden hier Werte von bis zu 750 nm erhalten. Die auf dem Mo-Substrat aufwachsende SnS-Schicht zeigt mit 8,8 nm verglichen mit SnS auf Au oder auf TCOs ebenfalls einen sehr niedrigen arithmetischen Mittenrauwert. Die Gesamthöhe des Rauheitsprofils von 643 nm liegt allerdings in einem ähnlichen Bereich wie bei der SnS-Schicht auf Au. Dies ist vermutlich auf die SnS-Partikel zurückzuführen, die während der SnS-Abscheidung aus dem Tiegel unverdampft auf die Probe gelangen.

Zur Ermittlung der in der SnS-Schicht vorhandenen Phasen wurde ein Röntgendiffraktogramm unter streifenden Einfall aufgenommen. Abbildung 10.30 zeigt das Diffraktogramm mit den entsprechenden Reflex-Zuordnungen. Auffällig ist der starke Mo (110)-Reflex trotz Messung im streifenden Einfall. Alle weiteren Reflexe können orthorhombischem SnS zugeordnet werden. Dass es sich bei den Reflexen bei $26,1^\circ$, $27,4^\circ$, $31,6^\circ$, und $39,1^\circ$ nicht um Sn_2S_3 handelt, konnte auch hier durch eine Ramanmessung belegt werden. Das in Abbildung 10.31 gezeigte Spektrum zeigt ausschließlich Schwingungsbanden des SnS. Die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Schwingungsbanden zueinander sind vergleich-

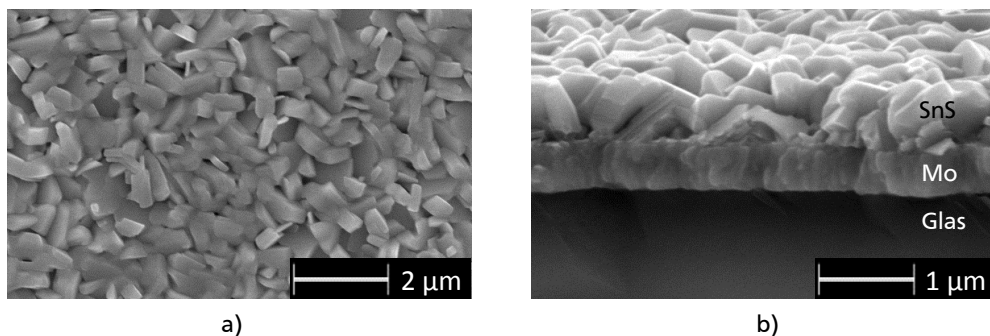


Abbildung 10.28.: REM-Aufnahme einer SnS-Schicht, die auf einem mit einem nativen Oxid bedeckten Molybdän-Rückkontakt des HZB aufgewachsen ist. a) Aufsicht, b) Querschnitt

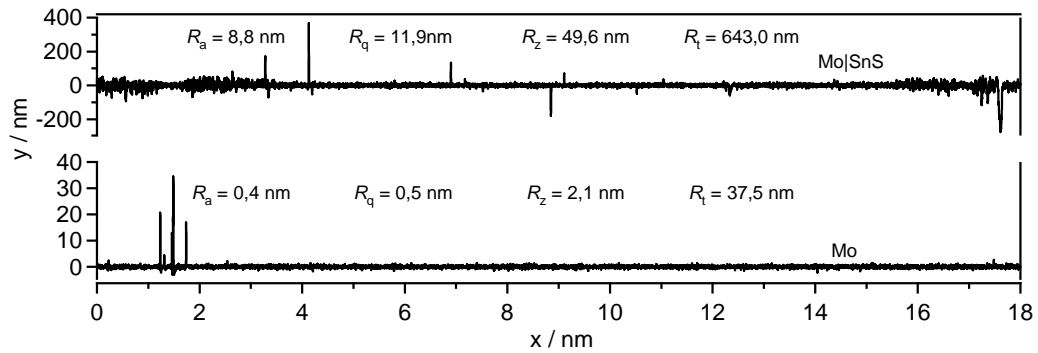


Abbildung 10.29.: Rauheitsprofil des Mo-Substrates sowie einer SnS-Schicht auf dem Mo-Substrat.

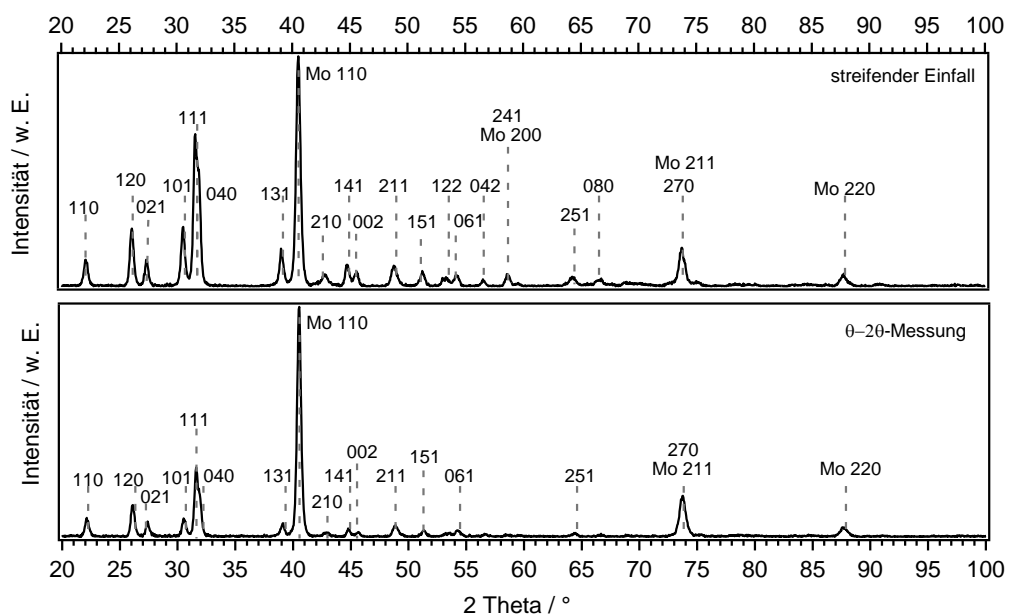


Abbildung 10.30.: Röntgendiffraktogramme einer SnS-Schicht auf einem Mo-Substrat gemessen in θ - 2θ -Geometrie und unter streifendem Einfall. Die Indizierung der Reflexe erfolgte anhand der Powder Diffraction Files 33-1375 für SnS und 42-1120 für Mo.

bar mit denen von SnS-Schichten auf verschiedenen TCOs und lassen ebenso wie die REM-Bilder vermuten, dass keine Vorzugsorientierung beim Wachstum vorliegt.

Das Röntgendiffraktogramm der θ - 2θ -Messung zeigt nur eine geringe Änderung der Reflexanzahl und Intensitätsverhältnisse im Vergleich zur Messung unter streifenden Einfall. Im Gegensatz zum Wachstum des SnS auf Au oder SnS₂, ist somit kein Wachstum mit Vorzugsorientierung zu beobachten. Dies verdeutlichen auch die in Abbildung 10.32 aufgetragenen Texturkoeffizienten. Die Texturkoeffizienten aller Ebenen liegen nahe dem Wert eins und implizieren eine statistische Orientierungsverteilung der Körner. Sinersuksakul et al. dagegen beobachteten trotz ähnlicher Morphologie ein bevorzugtes Wachstum in (101)-Orientierung einer 1,5 μm dicken p-CVD-SnS-Schicht auf Mo [7]. Das unterschiedliche Wachstum kann sowohl durch das Herstellungsverfahren als auch durch eine andere Orientierung des Mo-Substrates begründet sein.

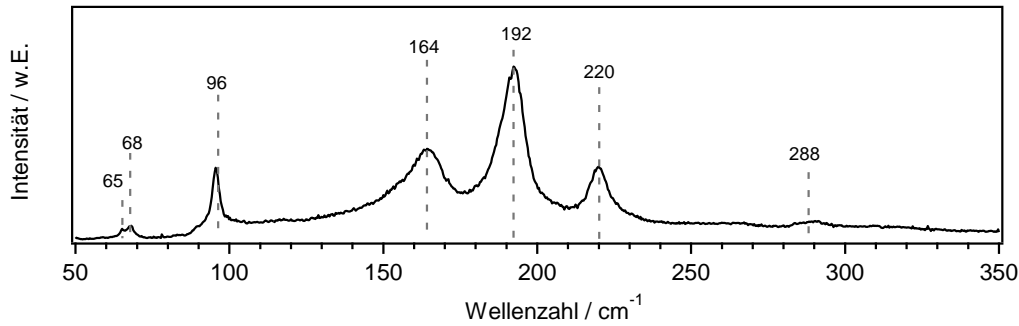


Abbildung 10.31.: Ramanspektrum einer Mo|SnS-Probe mit ausschließlich SnS-Schwingungsbanden.

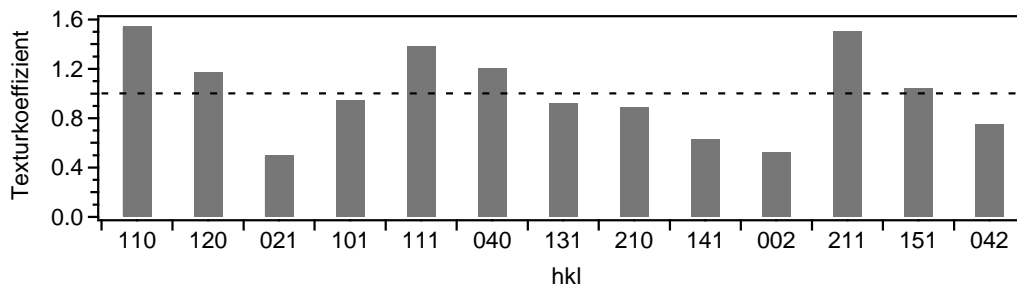


Abbildung 10.32.: Texturkoeffizienten für verschiedene Gitterebenen einer SnS-Schicht auf einem Mo-Substrat.

10.2.3 Solarzellen

Die Probe AZO|CdS(50 nm)|SnS|Mo des Grenzflächenexperimentes wurde durch mechanisches Strukturieren in neun 4 mm x 4 mm große Solarzellen unterteilt. Die Kennlinie und zugehörigen Kennwerte der besten Solarzelle dieser Probe ist in Abbildung 10.33 gezeigt. Die mittleren Kennwerte aller neun Solarzellen sind in Tabelle 10.2 angegeben. Die Solarzellen zeigen ein Dioden-Verhalten mit einem mittleren Wirkungsgrad von 0,41 %. Die geringe Leerlaufspannung von 183 meV im Vergleich zur theoretisch möglichen von über 1 eV kann mit der aus dem Grenzflächenexperiment ermittelten Barrierenhöhe am Rückkontakt von 620 meV erklärt werden. Der etwas erhöhte Serienwiderstand gegenüber Solarzellen mit Au-Rückkontakt könnte in Zusammenhang mit der Bandverbiegung des SnS am Rückkontakt oder einer Oxidation des Mo-Rückkontakts stehen.

Der höchste Wirkungsgrad von 0,49 % ist vergleichbar mit der von Bashkirev et al. publizierten Effizienz von 0,5 % einer ähnlichen Solarzelle mit der Bauelementstruktur Mo|p-SnS|CdS|ZnO [66]. Eine kurze Temperaturbehandlung von 5 min auf einer Heizplatte bei 200 °C führt, wie die mittleren Kennwerte in Tabelle 10.2 zeigen, zu keiner Verbesserung der Umwandlungseffizienz.

Tabelle 10.2.: Mittlere Kennwerte der SnS-Solarzellen mit Mo Rückkontakt vor und nach einer Temperaturbehandlung für 5 min auf einer 200 °C heißen Heizplatte

Heizschritt	Zellgröße [mm ²]	η [%]	FF [%]	j_{sc} [mA/cm ²]	U_{OC} [mV]	R_s [Ωcm ²]	R_p [Ωcm ²]
—	16	0,41 ± 0,05	31,8 ± 1,6	7,1 ± 0,32	183 ± 5	17,1 ± 1,5	49 ± 8
5 min, 200 °C	16	0,38 ± 0,08	31,3 ± 2,5	6,6 ± 1,0	184 ± 3	17,8 ± 1,7	51 ± 4

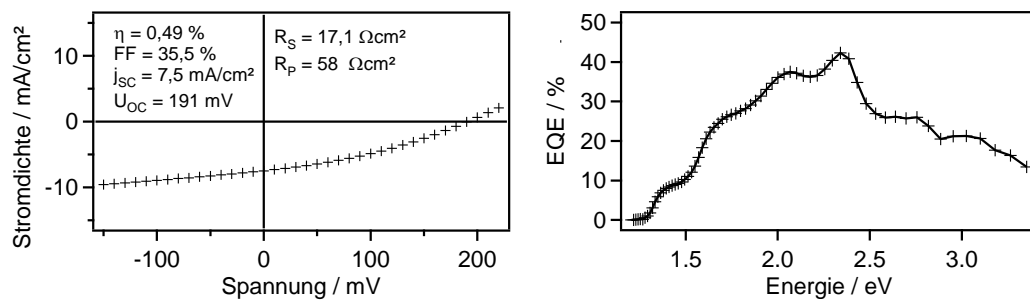


Abbildung 10.33.: Stromdichte-Spannungs-Kennlinie und externe Quanteneffizienzmessung der besten 16 mm² großen AZO|CdS|SnS|Mo-Solarzelle.

10.2.4 Zusammenfassung

Die Untersuchung der Bandanpassungen Mo|SnS und SnS|Mo hat gezeigt, dass diese Kontakte ohmsch sind, jedoch hohe Barrierenhöhen aufweisen. Diese schränken die Leerlaufspannung der Solarzelle stark ein. Bei der Herstellung der Substratsolarzellen ist es wichtig, dass die Molybdänschicht nicht oxidiert ist, da sonst ein Schottky-Kontakt vorliegt. Die Mo- und SnS-Schichten müssen daher im Vakuum präpariert werden. Die auf Mo_xO_y hergestellten SnS-Schichten zeigen eine statistische Orientierung und eine sehr geringe Rauheit. Dies könnte vorteilhaft für die nachfolgenden Präparation der Pufferschicht sein, da eine dichte Schicht ermöglicht wird und so Leckströme verhindert werden können. Da keine Solarzellen mehr hergestellt werden konnten, war eine experimentelle Überprüfung dieser Vermutung nicht möglich.

10.3 Kupfersulfid|Gold-Rückkontakt

Der Einsatz von Kupfersulfid als Rückkontaktmaterial wurde erstmals 2007 von Kim et al. für CdTe-Solarzellen vorgeschlagen [158]. Die Autoren hielten Cu_{1,96}S aufgrund der Bandlücke von 1,2 eV [178] und der gleichen Elektronenaffinität wie CdTe als Puffer zwischen CdTe und dem Elektrodenmaterial als geeignet. Kupfersulfid selbst wurde als erstes Dünnschichtsolarzellenmaterial intensiv in den 70er und 80er Jahren untersucht. Mit der Materialkombination Cu_xS/Cd_{1-x}Zn_xS konnten sogar Umwandlungseffizienzen größer 10 % erzielt werden [179]. Die Problematik der Degradation der Solarzellen infolge einer Kupferdiffusion, die durch das starke elektrische Feld hervorgerufen wird, konnte jedoch trotz intensiver Forschungsarbeit nicht gelöst werden. An der von Kim et al. vorgeschlagenen Position in der CdTe-Solarzelle, sollte aufgrund des geringeren elektrischen Feldes die Stabilität des Cu_xS gewährleistet sein, so die Autoren [158]. Tatsächlich konnten Kim et al. mit der Bauelementstruktur CdS|CdTe|Cu_xS|C einen Wirkungsgrad von 11,37 % demonstrieren. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde Cu_xS auch für den Einsatz in SnS-Solarzellen untersucht. Neben der Bandanpassung, die im nächsten Abschnitt vorgestellt wird, wurden erste Versuche zur Herstellung von SnS-Solarzellen mit Cu_xS-Rückkontakt vorgenommen. Die Ergebnisse hierzu werden in Abschnitt 10.3.2 gezeigt.

10.3.1 Die Bandanpassung SnS|Cu_xS

Das Grenzflächenexperiment zur Bestimmung der Bandanpassung an der Grenzfläche SnS|Cu_xS wurde am DAISY-MAT ausgeführt. Die 1 μm dicke SnS-Schicht wurde hierfür auf einem AZO|CdS-Substrat vorbereitet ($T_{\text{Substrat}} = 250\text{ °C}$, $T_{\text{Tiegel}} = 600\text{ °C}$, Abstand Substrat-Tiegel 125 mm). Für die schrittweise Deposition der Cu_xS-Schicht wurde eine Substrattemperatur von 100 °C, eine Tiegeltemperatur von 1100 °C und ein Abstand zwischen Substrat und Tiegel von 100 mm verwendet. Die nach jedem Depositionsschritt aufgenommenen XP-Detailspektren der Cu2p_{3/2}-, Sn3d_{5/2}- und S2p-Emissionslinien sowie die Valenzbandspektren sind in Abbildung 10.34 gezeigt.

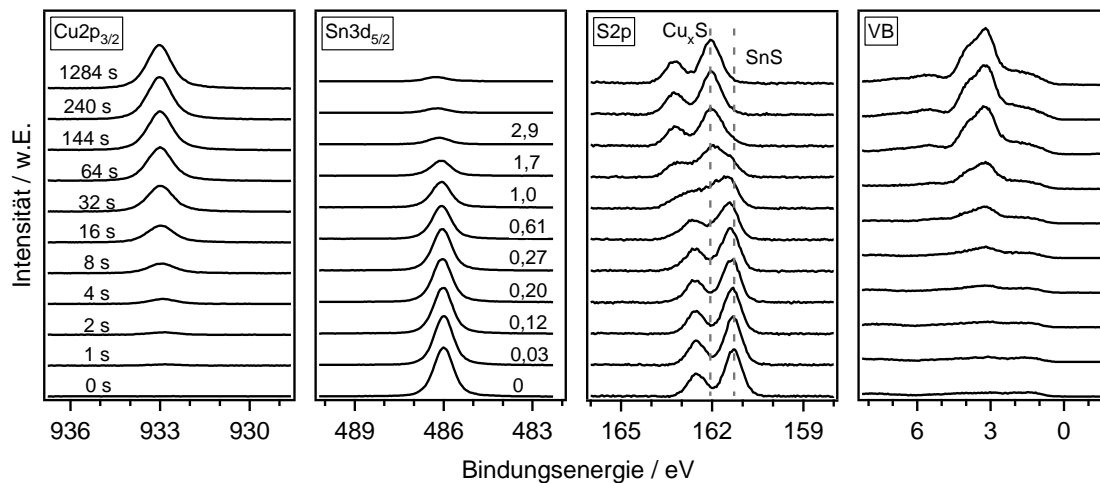


Abbildung 10.34.: XP-Detailspektren der Cu2p_{3/2}-, Sn3d_{5/2}- und S2p-Emissionslinien bei der sukzessiven Abscheidung von Cu_xS auf SnS. Die Cu_xS-Depositionszeiten sind im Graphen der Cu2p_{3/2}-Emissionslinie angegeben.

In den Spektren ist zunächst die erwartungsgemäße Dämpfung bzw. Zunahme der Intensität der Emissionslinien des SnS bzw. des Cu_xS zu beobachten. Auffällig ist jedoch, dass die Sn3d_{5/2}-Emissionslinie nicht vollständig verschwindet. Auch durch eine weitere Bedampfung für 30 min wurde im Übersichtsspektrum eine unveränderte Intensität der Sn3d_{5/2}-Linie festgestellt. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass die Rate bei den letzten Schritten der Abscheidung zurückging, so dass keine dicke Cu_xS-Schicht erhalten wurde. Dagegen spricht jedoch, dass die Intensität der Sn3d_{5/2}-Emissionslinie bei den letzten beiden Bedampfungsschritten nicht mehr exponentiell gedämpft wird. Die Änderung des Verlaufs der Intensitätsabnahme in Abbildung 10.35 a) deutet vielmehr auf den Wechsel von Lagenwachstum zum Inselwachstum hin. Hierfür sprechen auch die angefertigten rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 10.36 a) und b) nach der Gesamtdepositionszeit von 3084 s, in denen Partikel auf der Oberfläche sichtbar sind. In Analogie zu den Beobachtungen von Aperathitis et al. handelt es sich hierbei um Cu-Ausscheidungen [180]. Die Entstehung dieser wird den Autoren zufolge durch eine Cu-Anreicherung des Cu_xS-Pulvers beim Verdampfungsprozess, durch einen höheren Haftungskoeffizienten von Cu im Vergleich zu S und durch die Beweglichkeit der Cu-Atome an der Oberfläche hervorgerufen. Nach Aperathitis et al. kann durch eine geringe Depositionsrate die Bildung der Ausscheidungen verhindert werden. Demnach war die gewählte Depositionsrate für das Grenzflächenexperiment SnS|Cu_xS möglicherweise zu hoch, um eine dicke, dichte Cu_xS-Schicht ohne Cu-Ausscheidungen zu erhalten. Aperathitis et al. beschrieben zudem, dass das Auftreten und die Größe der Ausscheidungen auch von der Depositionszeit abhängig sind [180]. Da bei den Solarzel-

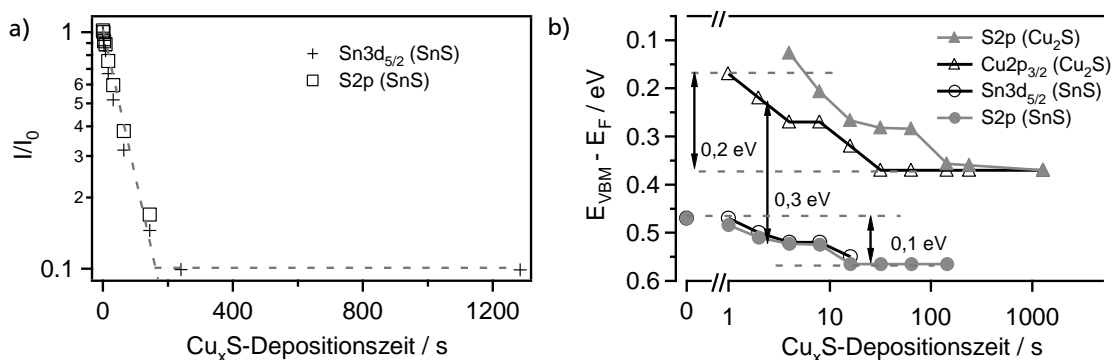


Abbildung 10.35.: a) Intensitätsentwicklung der $\text{Sn3d}_{5/2}$ - und S2p -Linie des SnS -Substrates mit fortschreitender Cu_xS -Bedampfung. b) Entwicklung der Bindungsenergien mit der Cu_xS -Depositionszeit.

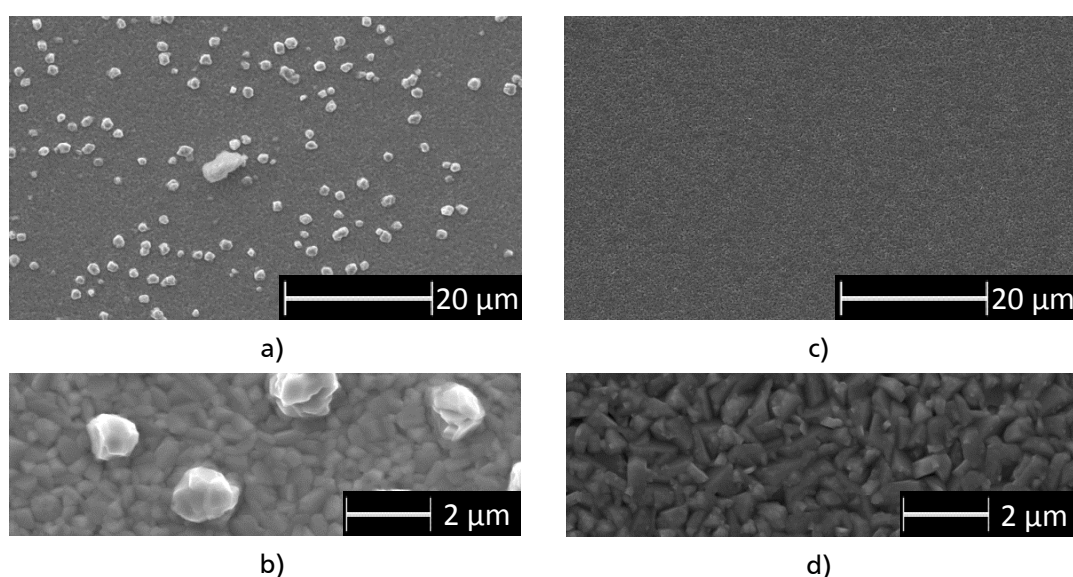


Abbildung 10.36.: REM-Aufnahmen der Probe $\text{SnS}|\text{Cu}_x\text{S}$ des Grenzflächenexperiments (a-b) sowie der für die Solarzelle verwendeten $\text{SnS}|\text{Cu}_x\text{S}$ -Probe (c-d) mit unterschiedlichen Vergrößerungen. Die Depositionszeit für die Grenzflächenexperimentprobe betrug 52 min und die der Solarzellenprobe 30 min.

len eine geringere Depositionszeit gewählt wurde, konnten, wie in den Abbildungen 10.36 c) und d) erkennbar ist, Cu_xS -Ausscheidungen vermieden werden.

Eine weitere Besonderheit fällt bei genauer Betrachtung der $\text{Sn3d}_{5/2}$ -Linie auf. Nach einer Bedampfungszeit von 32 s nimmt die Halbwertsbreite der $\text{Sn3d}_{5/2}$ -Linie etwas zu und bleibt ab 144 s für die restlichen Depositionsschritte konstant. Durch eine mathematische Anpassung wurde die Bindungsenergie der zusätzlichen Komponente, die zur Verbreiterung der Linie führt, bestimmt. Aufgrund dieser Bindungsenergie von 486,3 eV und der Tatsache, dass in der $\text{Cu2p}_{3/2}$ -Linie keinerlei Veränderung auftritt, ist es denkbar, dass auch hier SnS_2 entstanden ist. Die S2p -Linie kann jedoch nicht für die Unterstützung dieser Vermutung herangezogen werden, da diese für Cu_xS im gleichen Bindungsenergiebereich wie die des SnS_2 liegt. Verglichen mit anderen Grenzflächenexperimenten wie $\text{SnS}|\text{CdS}$ in Kapitel 11.1.3 und $\text{SnS}|\text{In}_2\text{S}_3$ in Kapitel 11.4.3 ist die Intensität der $\text{Sn3d}_{5/2}$ -Linie des SnS_2 jedoch sehr gering, obwohl auch hier durch die dissoziative Verdampfung des Cu_xS Schwefel in der Gasphase vorliegt [181]. Möglicherweise ist dies auf die unterschiedliche Orientierung der SnS -Schicht zurückzuführen. In diesem Experiment wurde CdS als Substrat für das SnS -Wachstum verwendet, so dass

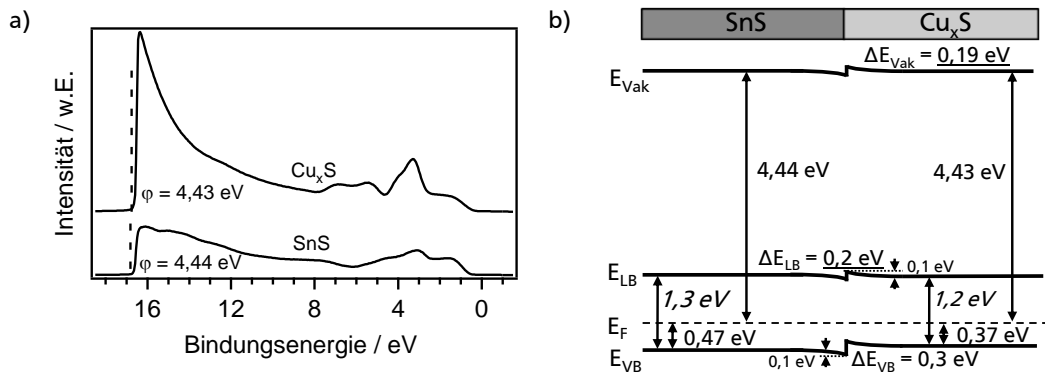


Abbildung 10.37.: a) UP-Spektren des SnS-Substrats und der Cu_xS -Schicht nach 1284 s Bedampfungszeit. b) Bandenanpassung an der Grenzfläche $\text{SnS}|\text{Cu}_x\text{S}$. Gemessene Werte sind normal, Literaturwerte kursiv gedruckt und berechnete Werte unterstrichen.

nach Kapitel 11.1.2 eine bevorzugte (111)-Orientierung im SnS vorliegt. Bei den Grenzflächenexperimenten $\text{SnS}|\text{CdS}$ und $\text{SnS}|\text{In}_2\text{S}_3$ wurde hingegen ein Au-Substrat eingesetzt auf dem SnS mit einer ausgeprägten Textur in [010]-Richtung entsteht. Dies führt möglicherweise zu dem beobachteten Unterschied im Adsorptionsverhalten.

Für die Bestimmung der Bindungsenergien der beiden $\text{S}2p_{3/2}$ -Emissionslinien des SnS und des Cu_xS wurde das gemessene Spektrum mit zwei Dubletts mathematisch angepasst (siehe Anhang). Die Veränderung des aus den Bindungsenergien ermittelten Abstands zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum für jede Emissionslinie ist in Abbildung 10.35 b) über der Depositionszeit aufgetragen. Für die $\text{Sn}3d_{5/2}$ - und $\text{S}2p$ -Linie des Substrats ist eine Verschiebung um 100 meV zu höherer Bindungsenergie zu beobachten. Die Cu_xS -Schicht folgt zunächst dieser Verbiegung des SnS-Substrates und verschiebt dann um weitere 100 meV zu höherer Bindungsenergie. Die Valenzbanddiskontinuität, die aus dem Bereich der parallelen Verschiebung extrahiert werden kann, beträgt 300 meV.

Beide Materialien, SnS und Cu_xS besitzen eine Austrittsarbeit von 4,4 eV, wie aus den UP-Spektren in Abbildung 10.37 a) bestimmt wurde. Damit ergibt sich das in Abbildung 10.37 b) gezeichnete Diagramm der elektronischen Bandenanpassung zwischen SnS und Cu_xS ohne Berücksichtigung der Grenzflächenphase SnS_2 . Der Unterschied im Vakuumniveau zwischen SnS und Cu_xS beträgt 200 meV. Für die Bandlücken wurden Literaturwerte von 1,3 eV für SnS und 1,2 eV für Cu_xS [178] verwendet. Mit diesen ergibt sich eine Leitungsbanddiskontinuität von 200 meV. Die Bandenanpassung im Valenzband kann für den Ladungsträgertransport der im SnS erzeugten Photolöcher als geeigneter Kontakt betrachtet werden. Von Vorteil ist, dass sich im Gegensatz zur $\text{SnS}|\text{CdS}$ und $\text{SnS}|\text{In}_2\text{S}_3$ -Grenzfläche keine ausgeprägte SnS_2 -Grenzflächenphase ausgebildet.

10.3.2 Solarzellen

Die SnS-Solarzellen mit Cu_xS -Rückkontakt wurden in Superstratkonfiguration mit der Bauelementstruktur $\text{AZO}|\text{CdS}(100\text{nm})|\text{SnS}|\text{Cu}_x\text{S}|\text{Au}$ hergestellt. Der Au-Rückkontakt wurde hierbei flächendeckend aufgebracht und die Probe mechanisch mit einem Skalpell in drei $4 \times 4 \text{ mm}$ große Solarzellen unterteilt. Von den drei präparierten Proben, konnten nur bei einer Probe Strom-Spannungs-Kennlinien mit Diodencharakteristik gemessen werden. Im Folgenden werden ausschließlich die Solarzellen dieser Probe behandelt.

Die Stromdichte-Spannungs-Charakteristiken dieser Solarzellen zeigen im Vergleich zu einer Solarzelle ohne Cu_xS ebenfalls ein Dioden-Verhalten, wie in Abbildung 10.38 a) gezeigt ist, jedoch zunächst ohne Photoaktivität. Erst infolge mehrerer Temperaturbehandlungen auf einer Heizplatte bei 200°C ließen sich die Kenndaten der Solarzelle steigern. In Abbildung 10.39 ist die Entwicklung der Kenngrößen mit zunehmender Heizzeit aufgetragen. Nach 10-minütiger Heizzeit findet ein sprunghafter Anstieg von η , FF , j_{SC} und U_{OC} statt. Anschließend ist für die Kurzschlussstromdichte eine stetige Verbesserung mit zunehmender Heizzeit bis zum Maximalwert von $10,9 \text{ mA/cm}^2$ bei 55 min zu beobachten. Die Leerlaufspannung bleibt hingegen bis zu einer Heizzeit von 55 min konstant und verringert sich danach ebenfalls. Trotz ansteigender Kurzschlussstromdichte bleibt der Serienwiderstand der Solarzelle etwa konstant. Der Parallelwiderstand sinkt dagegen stetig mit zunehmender Heizzeit, wodurch sich auch der Füllfaktor verschlechtert. Der Einfluss der steigenden Kurzschlussstromdichte auf den Wirkungsgrad überwiegt jedoch, so dass dieser ebenfalls bis 55 min Heizzeit ansteigt und anschließend sinkt. Der maximale Wirkungsgrad von $0,72 \%$ liegt jedoch deutlich unter dem einer Vergleichssolarzelle ohne Cu_xS ($1,38 \% \pm 0,13 \%$, vergleiche Kapitel 11.1.4).

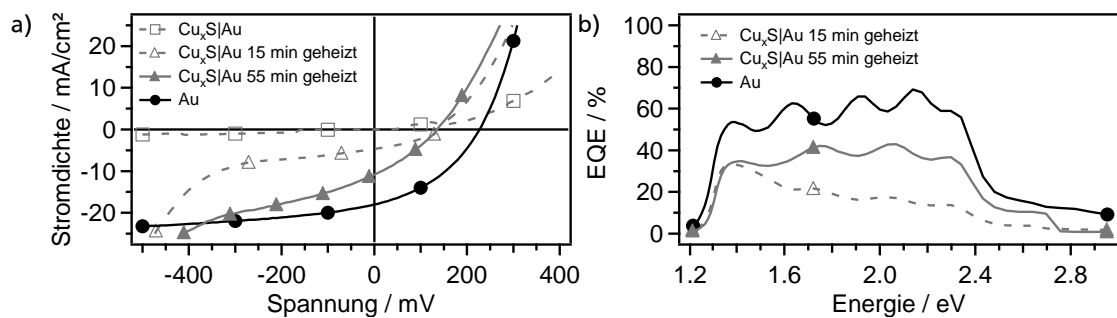


Abbildung 10.38.: a) Stromdichte-Spannungs-Kennlinien und b) externe Quanteneffizienzen der SnS-Solarzellen mit $\text{Cu}_x\text{S}|/\text{Au}$ Rückkontakten vor und nach einem 15-minütigen bzw. 55-minütigen Heizschritt. Zum Vergleich ist die Kennlinie und Quanteneffizienz einer SnS-Solarzelle mit Au-Rückkontakt gezeigt.

Auch Kim et al. beobachteten bei CdTe-Solarzellen mit Cu_xS -Rückkontakt eine Verbesserung der Effizienz mit zunehmender Heizzeit [158]. Allerdings zeigte im Gegensatz zur SnS-Solarzelle bereits die unbehandelte Probe photoaktives Verhalten. Zudem beobachteten die Autoren neben dem Anstieg der Kurzschlussstromdichte auch eine Verbesserung der Leerlaufspannung und des Füllfaktors. Kim et al. konnten zeigen, dass bereits während der Cu_xS -Abscheidung mittels chemischer Badabscheidung Kupfer in die CdTe-Schicht hineindiffundiert, wodurch vermutlich Rekombinationszentren im CdTe entstehen, die die zunächst geringen Kennwerte der Solarzelle hervorrufen. Durch das Heizen der Solarzelle, werden diese Defekte wieder ausgeheilt, so die Autoren [158]. Denkbar ist zudem, dass auch bei der Verwendung von Cu_xS eine p-Dotierung des CdTe auftritt oder eine Cu_{2-x}Te -Phase gebildet wird, die die Leerlaufspannung erhöhen [117].

Auch im SnS kann Cu eine p-Dotierung bewirken. Diese findet allerdings, wie das Grenzflächenexperiment $\text{SnS}|\text{Cu}_x\text{S}$ zeigte, nicht während des Cu_xS -Depositionsprozesses statt. Denkbar wäre, dass die p-Dotierung erst beim nachträglichen Heizen entsteht. Dies sollte allerdings Einfluss auf die Leerlaufspannung haben, die jedoch unverändert bleibt. Wahrscheinlicher hingegen ist die Diffusion des Kupfers entlang von Korngrenzen, wie in Abbildung 10.40 schematisch veranschaulicht ist. Hierfür sprechen auch die externen Quanteneffizienzen in Abbildung 10.38 b), die nach 15 min und 55 min Heizzeit gemessen wurden. Nach einer Heizzeit von 15 min ist die Quanteneffizienz für Photonen-

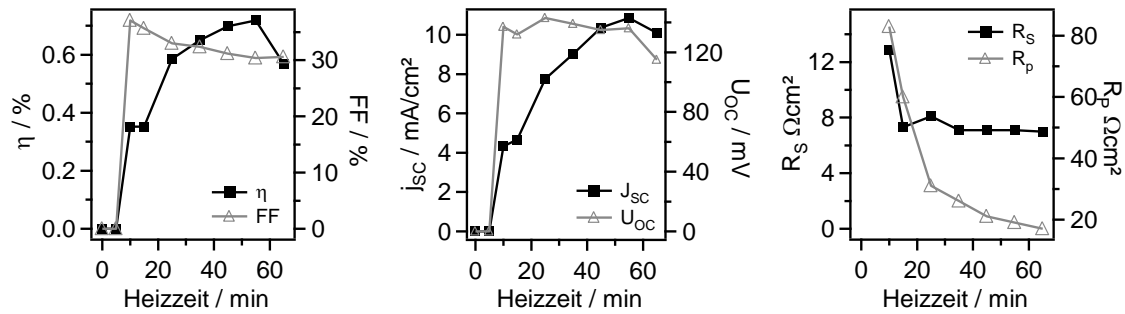


Abbildung 10.39.: Entwicklung der Kennwerte der SnS-Solarzelle mit Cu_xS|Au-Rückkontakt mit zunehmender Heizzeit der Solarzelle bei 200°C.

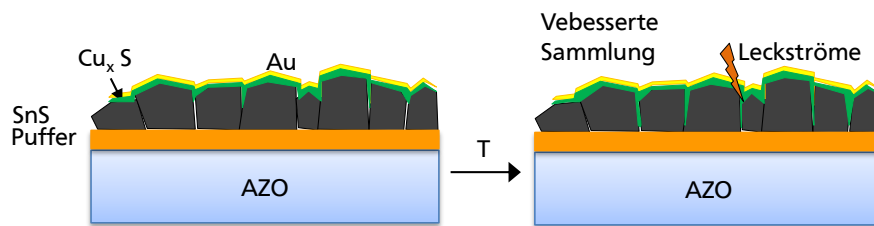


Abbildung 10.40.: Schematische Darstellung der SnS-Solarzelle mit Cu_xS|Au-Rückkontakt. Durch den Heizschritt diffundiert das Kupfer der Cu_xS-Schicht entlang der Korngrenzen in die SnS-Schicht hinein. Hierdurch verbessert sich zunächst die Sammlungseffizienz, jedoch nehmen die Leckströme zu.

energien zwischen 1,3 eV und 1,6 eV deutlich höher als im Bereich von 1,6 bis 2,4 eV. Erst durch weiteres Heizen verbessert sich die *EQE* derart, dass im Bereich von 1,3 bis 2,4 eV ein nahezu konstanter Wert erreicht wird, wie auch für die Solarzelle ohne Cu_xS gemessen wurde. Die Kupferatome diffundieren demnach wahrscheinlich entlang der Korngrenzen in die SnS-Schicht hinein. Hierdurch können einerseits photogenerierte Ladungsträger besser zu den Kontakten geleitet werden, andererseits wachsen Leckströme in der Solarzelle an, die den pn-Kontakt überbrücken, wodurch sich der Parallelwiderstand verschlechtert.

10.3.3 Zusammenfassung

Die Verwendung von Cu_xS als Pufferschicht zwischen SnS und Au zeigte eine gute Bandanpassung. Jedoch wird die Funktion der Solarzelle durch diese zusätzliche Schicht zunächst vollständig gestört. Erst durch eine thermische Aktivierung zeigt die Solarzelle photoaktives Verhalten, das jedoch schlechter als die Vergleichssolarzelle ohne Cu_xS war. Es wird eine Diffusion des Kupfers entlang von Korngrenzen vermutet, die zunächst die Sammlung der Photolöcher verbessert, jedoch auch schnell durch Überbrücken des p-n-Kontaktes Leckströme hervorruft. Daher ist eine sehr genaue Dosierung des Kupfers durch die Cu_xS-Schichtdicke notwendig. Möglicherweise kann eine optimale Cu_xS-Schichtdicke gefunden werden, bei der höhere Effizienzen als bei einer Vergleichssolarzelle ohne Cu_xS erreicht werden.

10.4 Vergleich der Rückkontaktmaterialien

Zu Beginn des Kapitels wurde erläutert, dass zwischen dem Absorber und dem Rückkontaktmaterial ein ohmscher Kontakt vorliegen muss. Ideal wäre zudem ein angepasstes Valenzbandmaximum des SnS an das Fermi-niveau des Metalls, um eine hohe Leerlaufspannung erzielen zu können. Wie die Übersicht in Tabelle 10.3 zeigt, konnte der ohmsche Kontakt bei Verwendung von Gold und Molybdän durch Grenzflächenexperimente nachgewiesen werden. Aufgrund der hohen Barrierenhöhen von 300 meV bis 620 meV liegt jedoch nicht die angesprochene ideale Bandanpassung vor. Zu bemerken ist, dass bei den Kontakten Mo|SnS und Au|SnS keine Bandverbiegung im SnS beobachtet wurde. Die Barrierenhöhe der Kontakte wurde nur durch die Lage des Fermi-niveaus im SnS bestimmt und zeigte keine Abhängigkeit von der Austrittsarbeit des Metalls. Dieses Verhalten weist ebenso wie die Ergebnisse der weiteren Grenzflächenexperimente aus Kapitel 9 und 11 auf ein Fermi-Level-Pinning hin. Bei den Kontakten SnS|Mo und SnS|Au wurde zwar eine Bandverbiegung im SnS beobachtet, jedoch ist diese auf die DC-Sputterdeposition der Metalle zurückzuführen. Bei dieser wird Schwefel bevorzugt aus dem SnS herausgelöst und eine n-Dotierung im SnS erzeugt. Diese veränderte oberflächennahe SnS-Schicht ist dann in der Lage, eine Verbiegung in Richtung geringerer Bindungsenergien durchzuführen. Durch Verwendung von oxidiertem Molybdän wurde ein Schottky-Kontakt ermittelt, so dass Mo_xO_y nicht als Rückkontaktmaterial geeignet ist. Der Halbleiter-Heterokontakt SnS| Cu_xS zeigte eine relativ gute Bandanpassung mit sehr geringer Bildung von SnS_2 . Bei den zuvor besprochenen Kontakten wurde dagegen eine hohe Reaktivität beobachtet. Die bei der Kontaktbildung auftretenden Grenzflächenphasen sind ebenfalls in Tabelle 10.3 aufgeführt.

Bei den untersuchten Solarzellen in Superstratkonfiguration zeigte die mit Cu_xS |Au Rückkontakt schlechtere Effizienzen als die mit reinem Au. Eine Optimierung der Cu_xS -Schichtdicke könnte durchgeführt werden, um höhere Effizienzen zu erreichen. Eine Verbesserung der Leerlaufspannung mit dieser Rückkontaktkombination scheint jedoch aufgrund der Bandanpassung zwischen SnS und Cu_xS nicht möglich zu sein. Für den Vergleich der Superstratsolarzellen mit Au und Mo Rückkontakt sind in Abbildung 10.41 die Kennlinien dieser Solarzellen mit einer CdS-Pufferschichtdicke von 50 nm gezeigt. Die Solarzelle mit Molybdän zeigt bei allen Kennwerten schlechtere Werte als die Solarzelle mit Au-Rückkontakt. Der etwas geringere Parallelwiderstand und die geringere Leerlaufspannung stehen in Zusammenhang mit der größeren Barrierenhöhe des Kontakts SnS|Mo gegenüber SnS|Au. Ebenfalls sind Einbußen beim Serienwiderstand und der Kurzschlussstromdichte festzustellen. Die genaue Ursache hierfür ist nicht ganz klar. Möglicherweise spielt hier die Oxidation des Rückkontaktes nach dem Ausschleusen aus dem integrierten System für die elektrische Charakterisierung eine Rolle.

Tabelle 10.3.: Übersicht über die Barrierenhöhen $\Phi_{B,n}$, Grenzflächenphasen und weiteren Besonderheiten, die bei den Grenzflächenexperimenten zwischen SnS und den verschiedenen Rückkontaktmaterialien ermittelt bzw. beobachtet wurden.

Kontakt	$\Phi_{B,n}$ [eV]	Grenzflächenphasen	weitere Besonderheiten
SnS Au	0,3	AuSn	Heraussputtern von Schwefel
Au SnS	0,45	AuSn	–
Mo_xO_y SnS	0,7	SnS_2	–
Mo SnS	0,5	SnS_2 , MoS_2	–
SnS Mo	0,62	Mo_xSn_y , MoS_2	Heraussputtern von Schwefel
SnS Cu_xS	$\Delta E_{VB} = 0,3$	SnS_2	Wechsel von Lagen zu Inselwachstum

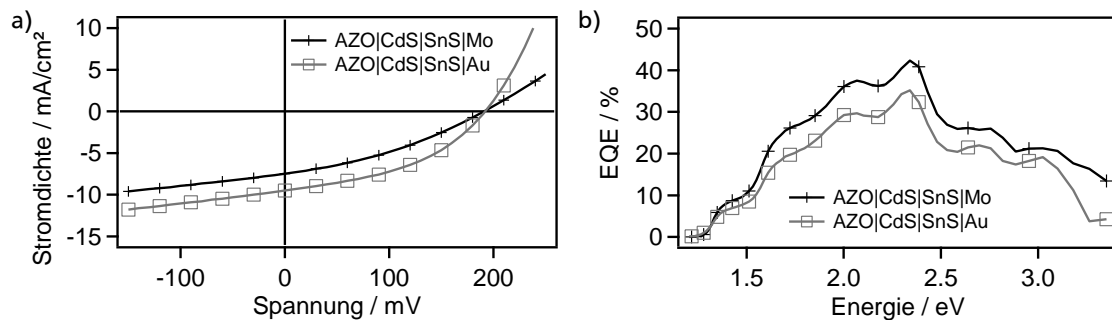


Abbildung 10.41.: Vergleich von SnS-Superstratsolarzellen mit Au- und Mo-Rückkontakt. a) Stromdichte-Spannungs-Kennlinie. b) Externe Quanteneffizienzmessung.

Für den Einsatz von Substratsolarzellen sind auch die morphologischen und strukturellen Eigenschaften der SnS-Schicht auf Au bzw. Mo von Interesse. Hier wurden sehr unterschiedliche Beobachtungen gemacht. Während das SnS auf Au eine ausgeprägte (040)-Textur zeigt, etwa $2\mu\text{m}$ große Körner und eine vergleichsweise hohe Rauheit besitzt, zeigt die SnS-Schicht auf Mo eine statistische Orientierungsverteilung der Körner mit einer mittleren Korngröße von etwa $1\mu\text{m}$ und eine sehr niedrige Rauheit. Hieraus leiten sich folgende Konsequenzen für die Solarzellenfunktion ab. Für die texturierte SnS-Schicht liegt eine geringere Mobilität der Ladungsträger [51, 49] und damit eine höherer Serienwiderstand als bei der statistisch orientierten SnS-Schicht auf Mo vor. Die höhere Korngröße begünstigt jedoch einen geringeren Serienwiderstand [123, 129]. Dass der positive Einfluss der Korngröße den der Textur überkompensiert, wurde durch eine gute Kurzschlussstromdichte der Substratsolarzelle gegenüber der Superstratsolarzelle, jeweils mit Au-Rückkontakt, bestätigt. Die hohe Rauheit der SnS-Schicht auf Au beeinträchtigt jedoch die Bildung einer dichten Pufferschicht, so dass bei der nachfolgenden Frontkontaktabscheidung SnS|TCO-Kontakte entstehen können. Dies wurde experimentell durch einen hohen Parallelwiderstand, eine geringe Leerlaufspannung und viele kurzgeschlossenen Solarzellen bestätigt. Für die Substratsolarzellen mit Mo, ist daher aufgrund der geringeren Rauheit der SnS-Schicht ein verbesserter Parallelwiderstand zu erwarten.

11 Pufferschichten für SnS-Solarzellen

Die Verwendung einer Bauelementstruktur bestehend aus Frontkontakt, Zinnsulfid und Rückkontakt führte bisher nicht zu Effizienzen oberhalb von 0,2 %. Hierfür sind insbesondere zwei wesentliche Ursachen zu nennen. Einerseits konnte in den Grenzflächenexperimenten AZO|SnS und SnS|ITO in Kapitel 9 gezeigt werden, dass die Bandanpassungen nicht ideal sind. Zudem konnte mit dem zur Verfügung stehenden Aufbau nicht verhindert werden, dass während der Abscheidung SnS-Material aus dem Tiegel unverdampft auf das Substrat gelangt. Durch Abschattungseffekte, oder wenn sich die Partikel vor dem Aufbringen des Rückkontaktes lösen, führt dies zu schwachen Dioden-Kontakten oder Kurzschlüssen, die die Umwandlungseffizienz der Solarzellen drastisch reduzieren. Um diese beiden Aspekte, also die Bandanpassung und das Auftreten von Leckströmen bzw. Kurzschlüssen in Folge der Partikel, zu verbessern, ist die Verwendung einer zusätzlichen Pufferschicht zwischen dem Frontkontakt und der SnS-Schicht erforderlich. Das gängigste und meist untersuchte Puffermaterial für Dünnschichtsolarzellen ist CdS. Aufgrund der kanzerogenen Eigenschaften des CdS ist insbesondere bei Cu(InGa)S₂-Solarzellen das Interesse an alternativen Puffern gestiegen [182]. Im Verlauf des letzten Jahrzehnts ist so eine breite Materialbasis für Puffermaterialien entstanden, auf die auch bei der SnS-Solarzellenforschung zurückgegriffen wird. Neben CdS [9, 47, 63] wurden unter anderem SnS₂ [80], Cd_xZn_yS [65], Zn(O,S) [7], Zn_{1-x}Mg_xO [78] und In₂S₃ [183, 184, 185] als Puffermaterial in SnS-Solarzellen untersucht.

In dieser Arbeit wurde zunächst das gängige Puffermaterial CdS eingesetzt. Die in der Literatur vorgestellte Bandanpassung zwischen CdS und SnS ist nicht ideal [10], jedoch wurden sowohl CdS als auch SnS mit anderen als in dieser Arbeit verwendeten Depositionstechniken hergestellt, so dass eine veränderte Bandanpassung für gesputtertes CdS und thermisch verdampftes SnS möglich ist. Weiterhin wurde CdO_xS_y untersucht, welches ebenfalls erfolgreich in der CdTe-Solarzellenforschung unserer Arbeitsgruppe verwendet wird [186]. Es besitzt eine etwas höhere Bandlücke als CdS [187], wodurch ein größerer Kurzschlussstrom zu erwarten sein dürfte. Da beim SnS-Wachstum auf AZO in Kapitel 9.5 zu Beginn die Entstehung von SnS₂ beobachtet wurde, wurde auch die Eignung von SnS₂ als Puffermaterial analysiert. Als viertes und letztes Material wurde In₂S₃ ausgewählt. Da In₂S₃ die Dissoziation von O₂-Molekülen begünstigt [138], besteht die Möglichkeit, dass es auch zu einer Zersetzung der S₂-Moleküle beiträgt und die Bildung von SnS₂ an der Grenzfläche unterdrückt.

In den folgenden Abschnitten werden nacheinander die vier Pufferschichten CdS (11.1), CdO_xS_y (11.2), SnS₂ (11.3) und In₂S₃ (11.4) für SnS-Solarzellen vorgestellt. Dabei werden die Schichteigenschaften der Pufferschichten untersucht und ihr Einfluss auf das Wachstum des SnS analysiert. Zudem werden die Grenzflächenexperimente zur Ermittlung der Bandanpassungen zwischen SnS und den Puffern präsentiert. Mit den Puffern CdS, CdO_xS_y und In₂S₃ wurden zudem Solarzellen gebaut, deren Charakterisierung mit Strom-Spannungs-Kennlinien und externen Quanteneffizienzmessungen erfolgte. Die Zusammenhänge zwischen den Kennwerten der Solarzelle sowie den beobachteten Schicht- und Grenzflächeneigenschaften werden untersucht.

11.1 Cadmiumsulfid (CdS)

Der photovoltaische Effekt in Cadmiumsulfid-Einkristallen wurde im Jahr 1954 von Reynolds und Czyzak entdeckt [188]. Seither ist CdS als n-Heterokontakt Bestandteil unterschiedlicher Dünnschichtsolarsysteme, wie z.B. CdS|Cu₂S, CdS|CdTe, InP|CdS und Cu(In,Ga)(S,Se)₂|CdS [189]. Trotz der reizenden und gesundheitsschädlichen Einstufung von CdS und insbesondere den kanzerogenen Eigenschaften [190] wird CdS noch immer als n-Heterokontaktmaterial für Dünnschichtsolarzellen eingesetzt. Die dafür ausschlaggebenden Vorteile von CdS sind die einfache phasenreine Herstellung sowie die günstige Lage der elektronischen Bänder.

Auch in der Arbeitsgruppe Oberflächenforschung wird CdS seit vielen Jahren als Fensterschicht für CdTe-Dünnschichtsolarzellen verwendet. Dafür wurde als Depositionsmethode die close space sublimation (CSS) am DAISY-SOL etabliert [146]. 2011 wurde durch Eduard Feldmeier und Anne Fuchs ein Sputteraufbau für die CdS-Deposition in die CSS-Depositionskammer integriert. Im Rahmen der Dissertation von E. Feldmeier [191] und der Diplomarbeit von A. Fuchs [192] wurden die Eigenschaften gesputterter CdS-Schichten ausgiebig analysiert (zum Teil veröffentlicht in [193]). Trotz der umfangreichen Arbeiten der Arbeitsgruppe zu CdS gibt es bisher keine Untersuchungen zu den Eigenschaften gesputtertes CdS-Schichten auf AZO-Substraten. Da diese Kombination für die Herstellung der SnS-Solarzellen verwendet wurde, sollen im Folgenden zunächst die chemischen und strukturellen Eigenschaften von CdS auf AZO vorgestellt werden. Anschließend werden die Eigenschaften der SnS-Schichten auf dem AZO|CdS-Substrat in Abschnitt 11.1.2 besprochen. Die elektronische Bandanpassung zwischen CdS und SnS wird sowohl für die Substrat- als auch die Superstratsolarzelle in Abschnitt 11.1.3 untersucht. Zuletzt wird in Abschnitt 11.1.4 der Einfluss der Bandanpassung als auch der Schichteigenschaften von CdS und SnS auf die Kenndaten von CdS|SnS Solarzellen analysiert.

11.1.1 CdS-Schichteigenschaften

Die CdS-Schichten wurden durch RF-Magnetronputtern auf den gereinigten AZO-Substraten am DAISY-SOL hergestellt und hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, Morphologie, Struktur und Rauheit untersucht. Als Substrattemperatur wurden 110 °C verwendet, da diese auch für die Herstellung von CdS|CdTe-Solarzellen im Fachgebiet eingesetzt wird.

Aus der XPS-Charakterisierung der CdS-Schicht auf dem AZO-Substrat wurde ein Cd/S-Verhältnis von 1,27 bestimmt. Die Abweichung vom Wert 1 bei stöchiometrischer Zusammensetzung wurde systematisch bei XPS-Messungen an CdS in der Arbeitsgruppe beobachtet. Üblicherweise wurde ein Cd/S-Verhältnis von ~1,4 ermittelt, selbst für einen CdS-Einkristall [146]. SIMS-Messungen bestätigten, dass es sich trotzdem um stöchiometrisches CdS handelt [194]. Es wurde vermutet, dass diese Abweichung auf nicht geeignete atomare Empfindlichkeitsfaktoren zurückzuführen ist, die für die Berechnung der Atomkonzentrationen verwendet wurden. Im Gegensatz zu den häufig verwendeten Werten von Moulder aus [111] wurden in dieser Arbeit für die Messungen am DAISY-SOL daher die Empfindlichkeitsfaktoren von Wagner aus [112] verwendet. Die Abweichung vom stöchiometrischen Wert ist hierdurch geringer, aber immer noch deutlich vorhanden.

Aus den Valenzbandspektren der CdS-Schichten wurde die Position des Fermi-niveaus ermittelt. Dieses liegt 1,8 eV bis 2,1 eV über dem Valenzbandmaximum. Mit Berücksichtigung der Bandlücke von 2,4 eV liegt somit eine n-dotierte CdS-Schicht vor. Diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den von Feldmeier für FTO|CdS-Proben bestimmten Werten von 1,9 eV-2,2 eV bei gleicher Substrattemperatur

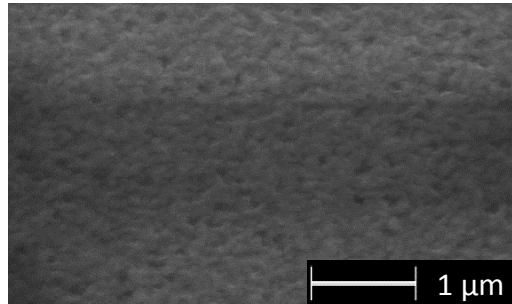


Abbildung 11.1.: Rasterelektronenmikroskopieaufnahme einer 50 nm dicken CdS-Schicht auf einem AZO-Substrat

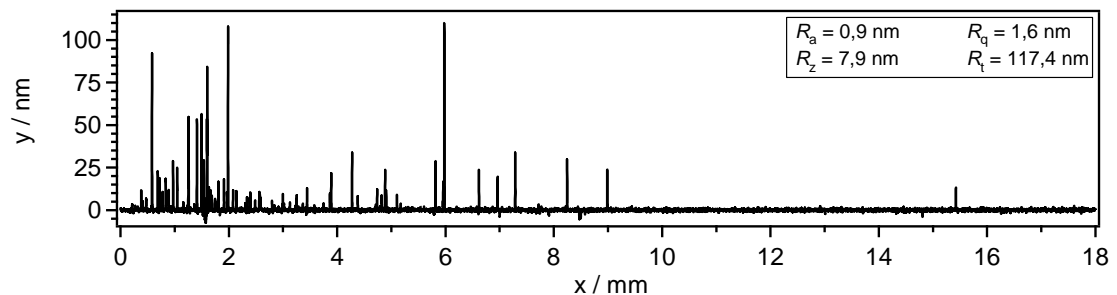


Abbildung 11.2.: Rauheitsprofil und -parameter einer 50 nm dicken CdS-Schicht auf einem AZO-Substrat

[191]. Für höhere Substrattemperaturen wurden sowohl beim Sputtern als auch beim CSS-Prozess [146] Abstände von 2,3 eV zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum erhalten. Aufgrund einer Vielzahl von Grenzflächenexperimenten, bei denen das Fermi-niveau stets zwischen 1,8 eV-2,2 eV lag, vermuteten Klein et al., dass das Fermi-niveau im CdS gepinnt ist [154].

Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der CdS-Schicht ist in Abbildung 11.1 gezeigt. Aufgrund der geringen Schichtdicke und der scheinbar sehr glatten Oberfläche konnten die CdS-Körner nicht besser aufgelöst werden. Nichtsdestotrotz ist eine ähnliche Morphologie erkennbar, die auch Schaffner für CSS-CdS-Schichten auf AZO-Substraten vorstellte [146]. Sie unterscheidet sich sowohl von CSS-CdS [146] als auch von gesputterten CdS-Schichten auf FTO [191] durch kleinere Körner. Schaffner beobachtete bei ihren CdS-Schichten mitunter eine Vielzahl von Löchern, die durch die von ihr eingesetzte Reinigungsprozedur verursacht wurde. Da Schaffner auf die Verwendung einer Seifenlösung verzichtete, da dies zu einer Verschlechterung der leitfähigen Eigenschaften des TCO führte, blieben vermutlich organische Verunreinigungen zurück, die das Wachstum des CdS verschlechterten. Die in dieser Arbeit eingesetzte Reinigung mit handelsüblichen Spülmittel sowie die Sauerstoffplasma-reinigung erwies sich als geeigneter und ermöglichte das Wachstum dichter CdS-Schichten. Dies ist von großem Vorteil für die Fertigung der Solarzellen, da so keine Kontakte zwischen SnS und AZO entstehen, die, wie in Kapitel 9.5 gezeigt, eine nicht ideale Bandanpassung durch einen hohen Leitungsbandoffset besitzen.

Die angesprochene glatte Oberfläche der CdS-Schicht wurde durch eine Rauheitsmessung mit dem Profilometer bestätigt. Der arithmetische Mittenrauwert des in Abbildung 11.2 gezeigten Rauheitsprofils liegt mit 0,9 nm im gleichen Bereich wie der Mittenrauwert des AZO-Substrates von 1,3 nm (Kapitel 9.1.1). Die beim AZO-Substrat beobachtete Gesamthöhe des Rauheitsprofils von 230 nm ist nach der Sauerstoffplasmareinigung und CdS-Abscheidung auf 117 nm reduziert worden.

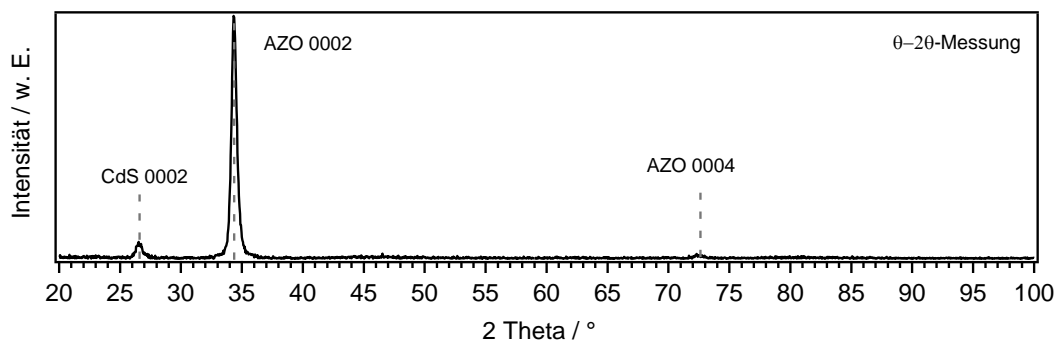


Abbildung 11.3.: Röntgendiffraktogramm einer CdS-Schicht auf einem AZO-Substrat. Die Indizierung der Reflexe erfolgte mit den Powder Diffraction Files 79-208 für ZnO und 80-6 für CdS.

Die im Röntgendiffraktogramm in Abbildung 11.3 festgestellte Vorzugsorientierung in $\langle 0001 \rangle$ -Richtung der CdS-Schicht wurde ebenfalls von Schaffner beobachtet [146]. Die Autorin zeigte zudem, dass die Vorzugsorientierung der CSS-CdS-Schicht unabhängig von den Präparationsbedingungen ist, was bei Verwendung von FTO-Substraten nicht der Fall ist. Bei gesputterten CdS-Schichten auf FTO wurde zwar auch keine Abhängigkeit von den Präparationsbedingungen beobachtet, jedoch zeigten die Schichten sowohl hexagonales als auch kubisches CdS [191]. Da das AZO von Schott selbst hexagonal ist mit einer Vorzugsorientierung in $\langle 0002 \rangle$ -Richtung, wird jedoch das Aufwachsen des CdS im gleichen Strukturtyp P63mc und in gleicher Orientierung begünstigt.

11.1.2 SnS-Schichteigenschaften auf CdS

Auf die kathodenzerstäubten CdS-Schichten wurden am DAISY-SOL ca. $1\,\mu\text{m}$ dicke SnS-Schichten aufgedampft ($T_{\text{Substrat}} = 175\,^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Tiegel}} = 580\,^{\circ}\text{C}$, Abstand Substrat-Tiegel 125 mm). Die photoelektrospektroskopische Untersuchung der SnS-Schicht zeigte neben den Elementen Sn und S keine Verunreinigungen oder Emissionslinien des AZO-Substrates. Das Sn/S-Verhältnis von 1,27 ist vergleichbar mit den auf den verschiedenen TCOs beobachteten Werten von 1,20-1,25 aus Kapitel 9.2. Der Abstand zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum von 0,44 eV entspricht einer leichten p-Dotierung der SnS-Schicht und liegt im Rahmen der für SnS bestimmten Werte.

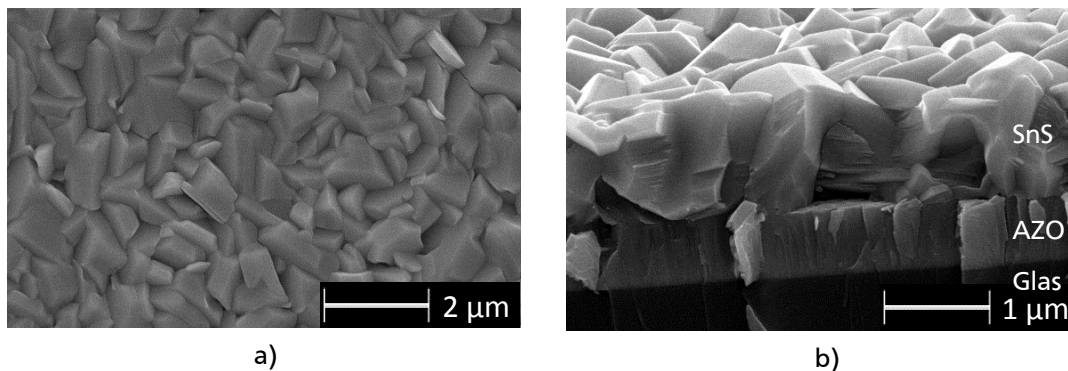


Abbildung 11.4.: HREM-Aufnahmen der auf einer CdS-Pufferschicht hergestellten SnS-Schicht. Bild a) zeigt eine Aufsicht und Bild b) eine Querschnittsaufnahme, wobei die CdS-Schicht aufgrund der geringen Schichtdicke nicht zu erkennen ist.

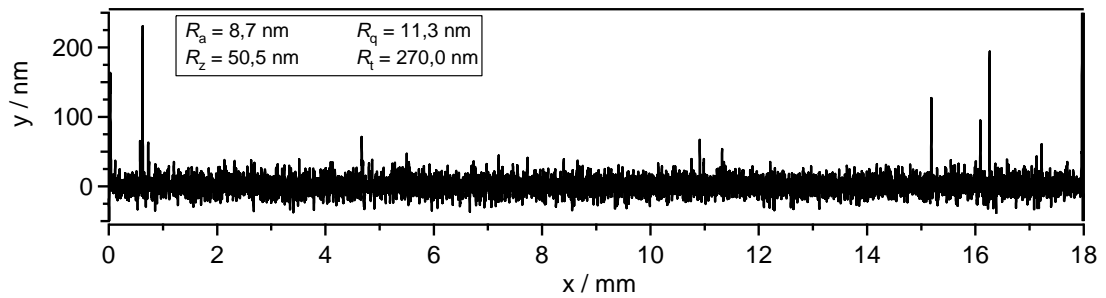


Abbildung 11.5.: Rauheitsprofil und -parameter einer SnS-Schicht auf einem CdS-Substrat

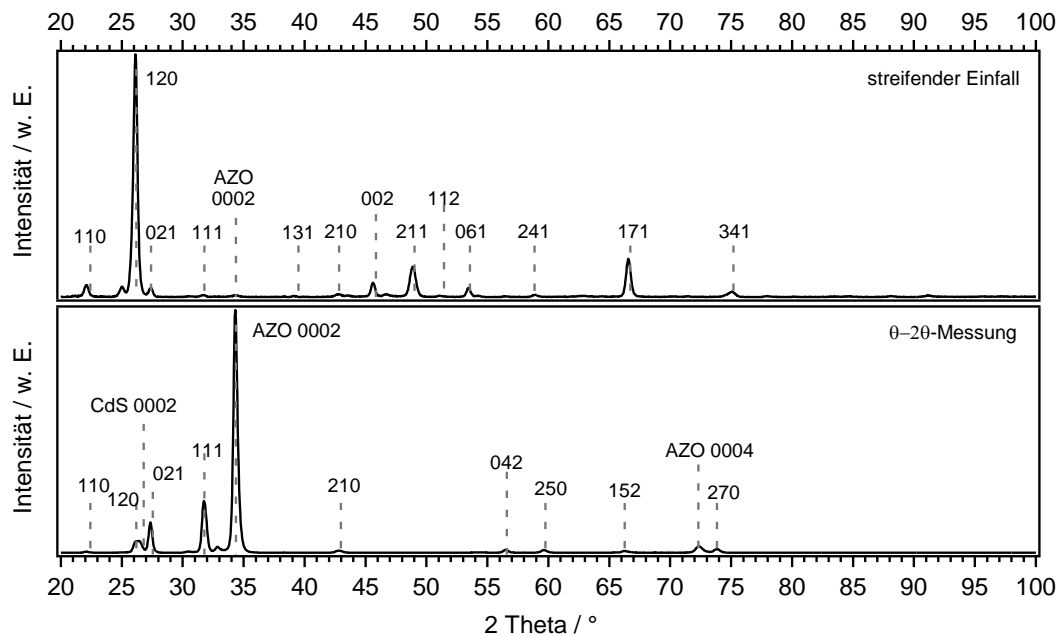


Abbildung 11.6.: Röntgendiffraktogramme einer θ -2 θ -Messung und einer Messung unter streifendem Einfall von SnS auf einer CdS-Pufferschicht. Die Indizierung der Reflexe erfolgte mit den Powder Diffraction Files 33-1375 für SnS, 79-208 für ZnO und 80-6 für CdS.

Die Morphologie der auf CdS abgeschiedenen SnS-Schichten ist in Abbildung 11.4 gezeigt. In der Aufsicht sind $878 \text{ nm} \pm 84 \text{ nm}$ große eckige Körner erkennbar, die relativ dicht gepackt sind. Die Querschnittsaufnahme verdeutlicht, dass die SnS-Schichtdicke durch ein einziges Korn erzielt wird. Dies ist von Vorteil für den Transport der Elektronen bzw. Löcher zu den Kontakten, da keine zusätzlichen Korngrenzen im Inneren der SnS-Schicht überwunden werden müssen. Es scheint jedoch keine Vorzugsorientierung beim Schichtwachstum vorzuliegen. Reddy et al. beobachteten für thermisch verdampftes SnS auf thermisch verdampften CdS dagegen plättchenförmige Körner, wie sie in dieser Arbeit bei niedrigen Substrattemperaturen beobachtet wurden [54]. Die Autoren nutzten allerdings eine Substrattemperatur von 300°C , die sogar die Maximaltemperatur in dieser Arbeit übersteigt. Noch eine andere Morphologie wurde von Gunasekaran et al. beobachtet [65], wenn SnS durch elektrochemische Deposition auf photochemisch hergestelltem CdS abgeschieden wird. Die Autoren erhielten hierbei SnS-Körner mit einer hohen Oberflächenrauheit. Die Korngröße ist hierdurch schwierig zu bestimmen, aber in jedem Fall größer als die für das hier thermisch verdampfte SnS auf gesputtertem CdS.

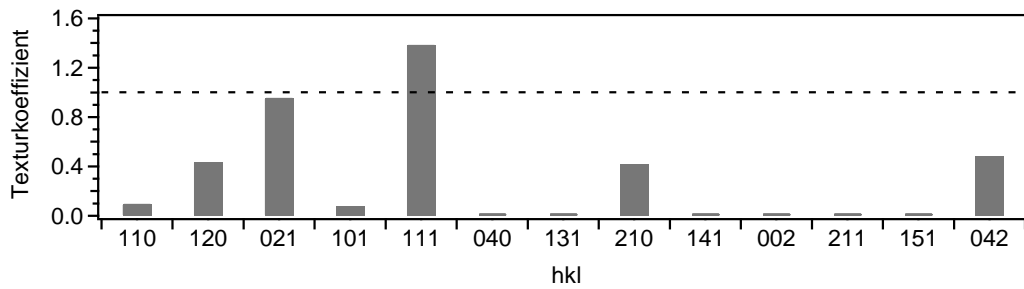


Abbildung 11.7.: Texturkoeffizienten für verschiedene (hkl) einer SnS-Schicht auf einer CdS-Pufferschicht. Ein Wert von 1 entspricht einer statistischen Verteilung und ein Wert von 13 einer Textur.

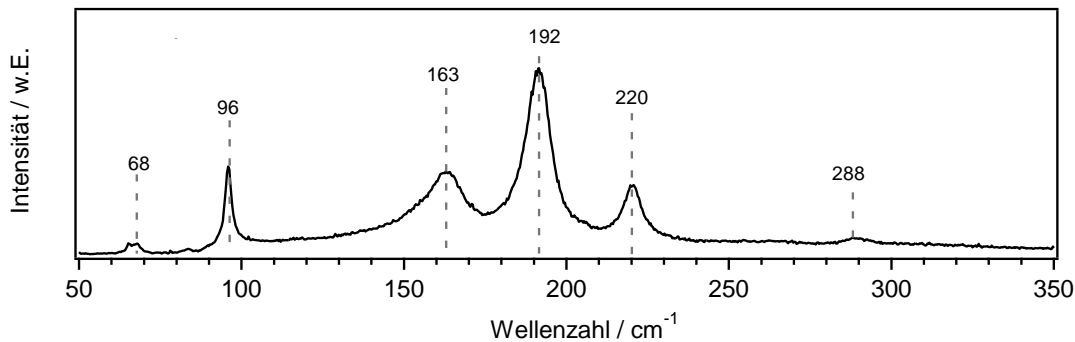


Abbildung 11.8.: Ramanspektrum einer SnS-Schicht auf einem CdS-Puffer

Mit dem Profilometer wurde ein Linienscan ausgeführt, um die Rauheit der SnS-Schicht auf dem CdS zu untersuchen. Das extrahierte Rauheitsprofil in Abbildung 11.5 zeigt keine extrem hohen Rauheitsspitzen. Dies wurde jedoch nicht für alle Proben beobachtet. Der arithmetische Mittenrauwert von 8,7 nm ist vergleichbar mit dem Wert der SnS-Schicht, die direkt auf AZO abgeschieden wurden und deren Berechnung der Rauheitsparameter in Bereichen ohne Rauspitzen vorgenommen wurde ($R_a = 10,4$ nm, vergleiche Kapitel 9.2).

In Abbildung 11.6 ist die XRD-Messung unter streifendem Einfall gezeigt, die zur Strukturaufklärung aufgenommen wurde. Neben einem geringen (0002) Reflex des AZO-Substrates sind die Reflexe orthorhombischen SnS zuzuordnen. Da für die Reflexe bei $26,12^\circ$, $27,4^\circ$, $31,72^\circ$ und $39,16^\circ$ prinzipiell auch eine Zuordnung zu Sn_2S_3 möglich wäre, wurde eine Ramanmessung durchgeführt. Mit dem in Abbildung 11.8 dargestellten Spektrum kann das Vorhandensein dieser Fremdphase ausgeschlossen werden. Alle Schwingungsbanden können SnS zugeordnet werden (vergleiche Kapitel 8.3).

Das θ -2 θ -Röntgendiffraktogramm in Abbildung 11.6 der AZO|CdS|SnS-Probe zeigt sowohl Reflexe des SnS als auch der Substrate CdS und AZO. Trotz der Textur des AZO- und CdS-Substrates in [0001]-Richtung wird keine vollständige Textur im SnS beobachtet. Wie die berechneten Texturkoeffizienten in Abbildung 11.7 zeigen, liegt allerdings eine leichte Vorzugsorientierung in [111]-Richtung vor. Die XRD-Untersuchung von Reddy et al. an thermisch verdampften SnS auf ebenfalls thermisch verdampftem CdS zeigt keine Übereinstimmung in der Intensitätsverteilung der Reflexe, wie sich bereits aus der unterschiedlichen Morphologie erwarten ließ [54]. Wie auch die plättchenförmigen Körner zeigt das Diffraktogramm der Autoren eine größere Ähnlichkeit mit dem bei geringer Substrattemperatur hergestellten SnS. Möglicherweise sind die Unterschiede in der Morphologie und Textur durch die große CdS-Schichtdicke und die vermutlich geringe SnS-Schichtdicke (Bedampfungszeit nur 3 min) in der Studie von Reddy et al. begründet. Denkbar wäre auch, dass die Depositionsmethode der CdS-

Abscheidung des CdS-Wachstums und damit auch das SnS-Wachstum beeinflusst. Gunasekaran et al., untersuchten ebenfalls die Struktur von SnS auf CdS [65]. Als Präparationsmethoden verwendeten die Autoren für CdS die photochemische Depositionsmethode und für SnS die elektrochemische Deposition. Gunasekaran et al. berichteten von orthorhombischen SnS, wobei die Intensitätsverhältnisse ebenfalls unterschiedlich sind. Während hier der (111)-Reflex am intensivsten ist, besitzt bei Gunasekaran et al. der (040)-Reflex die höchste Intensität. Diese unterschiedlichen strukturellen aber auch die zuvor besprochenen morphologischen Unterschiede der SnS-Schichten könnten durch das SnS-Depositionsverfahren verursacht worden sein.

11.1.3 Die Bandanpassungen CdS|SnS und SnS|CdS

Die Bandanpassung zwischen CdS und SnS wurde sowohl für die Schichtabfolge CdS|SnS, wie sie in der Superstratkonfiguration vorkommt, aber auch in der für die Substratkonfiguration relevanten Abfolge SnS|CdS untersucht.

CdS|SnS

Im Falle der Superstratkonfiguration wurde eine etwa 100 nm dicke CdS-Schicht mittels RF-Kathodenzerstäubung auf ein AZO-Substrat von Schott aufgebracht. Nach der XPS- und UPS-Charakterisierung der CdS-Schicht wurde Schritt für Schritt SnS aufgedampft ($T_{\text{Substrat}} = 150^\circ\text{C}$, $T_{\text{Tiegel}} = 600^\circ\text{C}$, Abstand Substrat-Tiegel 125 mm) und mittels XPS analysiert. Abbildung 11.9 zeigt die XP-Detaillspektren der $\text{Sn}3d_{5/2}$ -, $\text{Cd}3d_{5/2}$ - und $\text{S}2p$ -Emissionslinien sowie die Valenzbandspektren für alle Depositionsschritte. Zusätzlich zur Depositionszeit wurde auch die SnS-Schichtdicke angegeben, die nach Gleichung (5.6) aus Kapitel 5.2.1 abgeschätzt wurde. Hierfür wurde die mittlere freie Weglänge der $\text{Cd}3d_{5/2}$ -Elektronen mit der kinetischen Energie von 1080,7 eV in einer SnS-Matrix mit dem Programm NIST zu 3,175 nm berechnet.

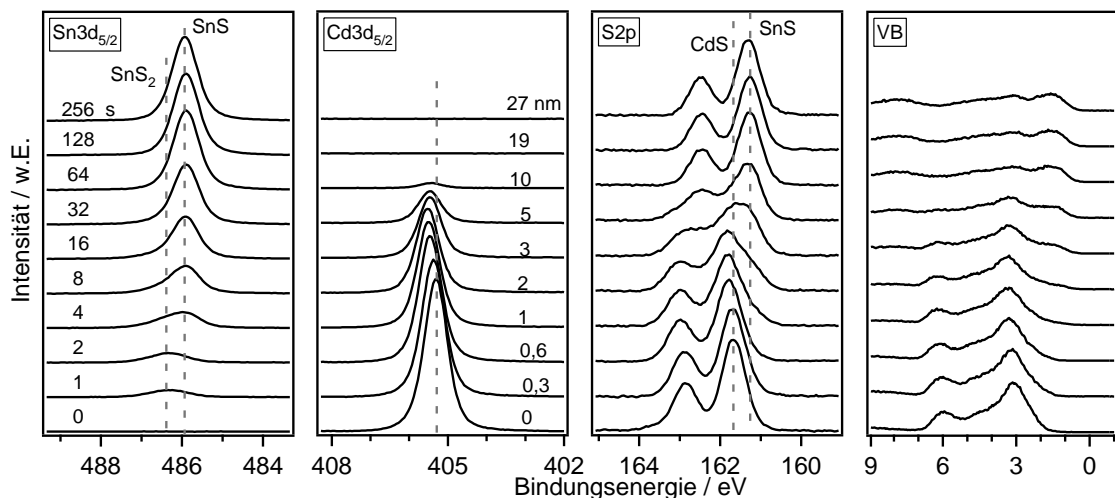


Abbildung 11.9.: XP-Detaillspektren der $\text{Sn}3d_{5/2}$ -, $\text{Cd}3d_{5/2}$ - und $\text{S}2p$ -Emissionslinien sowie der Valenzbandspektren bei der sukzessiven Abscheidung von SnS auf CdS. Die Depositionszeiten und SnS-Schichtdicken sind für jeden Schritt im Graphen der $\text{Sn}3d_{5/2}$ - bzw. $\text{Cd}3d_{5/2}$ -Emissionslinie angegeben.

Mit zunehmender Schichtdicke des SnS verringert sich die Intensität der $\text{Cd}3d_{5/2}$ -Emissionslinie erwartungsgemäß bis sie bei einer SnS-Schichtdicke von 19 nm schließlich verschwindet. Bei der $\text{S}2p$ -Emissionslinie des CdS ist dies ebenso der Fall, jedoch kann die Abnahme weniger gut beobachtet

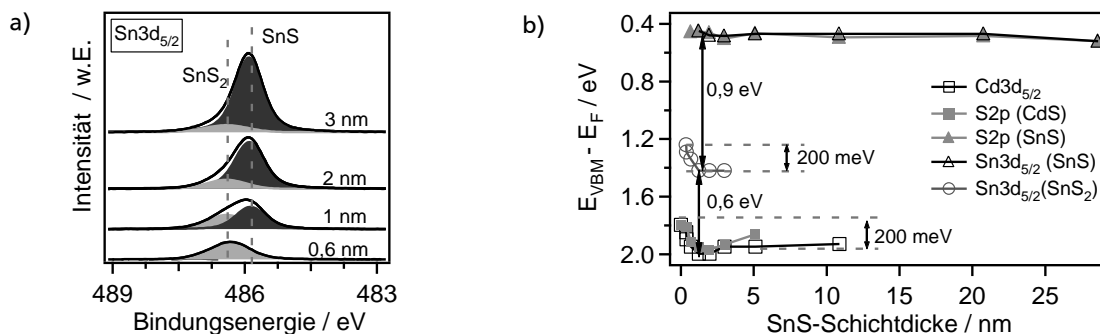


Abbildung 11.10.: a) Mathematische Anpassung einiger $\text{Sn3d}_{5/2}$ -Emissionslinien aus Abbildung 11.9 mit Anteilen von SnS und SnS_2 . b) Entwicklung der Bindungsenergien der verschiedenen Emissionslinien mit fortschreitender SnS -Abscheidung auf dem CdS -Substrat.

werden, da eine Überlappung mit der an Intensität zunehmenden S2p -Emissionslinie des SnS auftritt. Die Bindungsenergie der $\text{Sn3d}_{5/2}$ -Emissionslinie liegt nach dem ersten Depositionsschritt zunächst bei 486,2 eV. Nach dem dritten Depositionsschritt tritt eine weitere Komponente bei geringerer Bindungsenergie hinzu. Durch eine mathematische Anpassung, die in Abbildung 11.10 a) gezeigt ist, konnte die Bindungsenergie dieser Komponente zu 485,9 eV bestimmt werden. Während die Intensität dieser Komponente mit zunehmender Depositionszeit zunimmt, ist für die Komponente bei höherer Bindungsenergie der entgegengesetzte Trend zu beobachten. Dieses Verhalten wurde bereits an der Grenzfläche $\text{AZO}|\text{SnS}$ (vgl. Kapitel 9.5) beobachtet und ist auf das zunächst stattfindende Wachstum von SnS_2 an der Grenzfläche zurückzuführen. Die entsprechende Komponente in der S2p -Linie auszumachen, ist jedoch schwierig, da diese bei einer ähnlichen Bindungsenergie liegt wie die S2p -Linie des CdS . Aufgrund der Lage der zunächst in Erscheinung tretenden $\text{Sn3d}_{5/2}$ -Linie und der Tatsache, dass außer Cd , Sn und S keine weiteren Elemente gefunden wurde, kann es sich jedoch nur um SnS_2 handeln.

Die Bindungsenergien der einzelnen Emissionslinien sind in Abbildung 11.10 b) über der SnS -Schichtdicke aufgetragen. Für die $\text{Sn3d}_{5/2}$ -Linie des SnS_2 und die $\text{Cd3d}_{5/2}$ - und S2p -Emissionslinien des CdS ist eine parallele Verschiebung um 200 meV zu höheren Bindungsenergien zu beobachten. Demzufolge kann auf eine Bandverbiegung im CdS -Substrat von 200 meV geschlossen werden. Die Emissionslinien des SnS zeigen keine Änderung der Bindungsenergien mit zunehmender Depositionszeit. Die Valenzbandoffsets, die ebenfalls aus der Grafik ausgelesen werden können, betragen zwischen CdS und SnS_2 0,6 eV und zwischen SnS_2 und SnS 0,9 eV. Durch Verwendung der Bandlücken aus der Literatur ergeben sich somit für die Leitungsbanddiskontinuitäten zwischen CdS und SnS_2 0,6 eV und zwischen SnS_2 und SnS -0,2 eV. Zur Zeichnung des vollständigen Banddiagramms in Abbildung 11.11 b) wurden die Austrittsarbeiten von CdS und SnS aus der Sekundärelektronenkante der UP-Spektren in Abbildung 11.11 a) bestimmt. Die Austrittsarbeit für CdS ist mit 4,9 eV um fast 0,5 eV höher als in anderen Messungen für CdS -Schichten auf AZO bestimmt wurde (vergleiche Kapitel 9.3, [146]). Eine mögliche Ursache für diese Diskrepanz könnte das relativ neue CdS -Target sein, das für die Herstellung der CdS -Schicht des Grenzflächenexperiments verwendet wurde. Im Falle des SnS steht die ermittelte Austrittsarbeit von 4,6 eV in guter Übereinstimmung mit den in Kapitel 9.3 angegebenen Werten von 4,5 eV bis 4,6 eV. Für die Austrittsarbeit der Grenzflächenphase SnS_2 musste auf einen Literaturwert [195] zurückgegriffen werden. Da die SnS_2 -Schicht nur etwa einen Nanometer dick ist, sollten die Leitungsbanddiskontinuitäten zu SnS und CdS für den Stromtransport

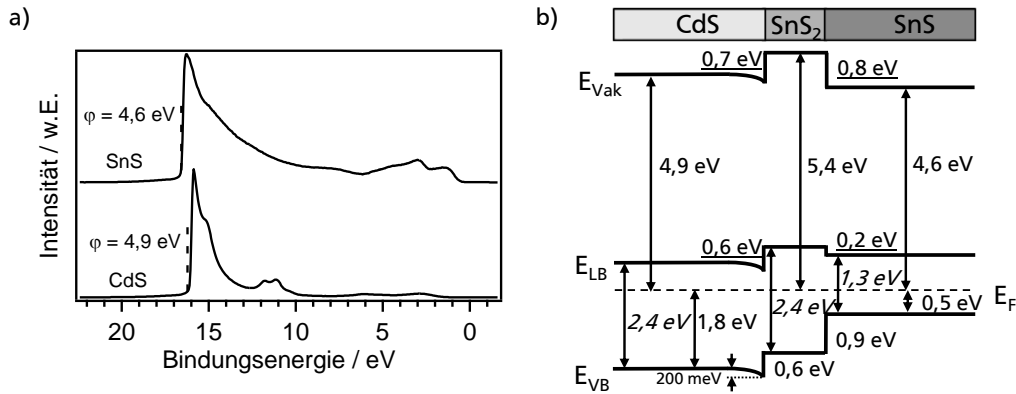


Abbildung 11.11.: a) UP-Spektren des CdS-Substrats und der SnS-Schicht nach dem letzten Depositionsschritt des Grenzflächenexperimentes CdS|SnS. b) Bandanpassung an der Grenzflächen CdS|SnS. Gemessene Werte sind normal, Literaturwerte kursiv gedruckt und berechnete Werte unterstrichen.

eine untergeordnete Rolle spielen. Kritischer dagegen sind Defektzustände, die an den Grenzflächen zu SnS und CdS auftreten und als Rekombinationszentren wirken können.

Unter Vernachlässigung der SnS₂-Schicht im Banddiagramm kann der Heterokontakt CdS|SnS als Bandanpassung des Typ II betrachtet werden mit $\Delta E_{\text{VB}} > 0$ und $\Delta E_{\text{LB}} < 0$. Die Valenzbandoffsets besitzen eine hinreichende elektronische Höhe um eine effektive Barriere für den Transport der im SnS erzeugten Löcher ins CdS darzustellen. Der Leitungsbandoffset hingegen ist nicht optimal. Der Cliff von 400 meV – unter Vernachlässigung des SnS₂ – verhindert eine hohe Leerlaufspannung der Solarzelle. Verglichen mit der Bandanpassung an der Grenzfläche AZO|SnS ist die Leitungsbanddiskontinuität allerdings deutlich verringert. Unter Berücksichtigung der Bandanpassung AZO|CdS, die von F. Säuberlich für verschiedene Depositionsparameter untersucht wurde [196] und bei der für die vorliegenden Schichten ein Leitungsbandoffset von circa 0,1 eV-0,3 eV erwartet werden kann, sollte für eine SnS-Solarzelle mit CdS-Pufferschicht eine höhere Leerlaufspannung erzielt werden als ohne CdS. Dies wurde experimentell in Abschnitt 11.1.4 bestätigt. Nichtsdestotrotz ist die Leitungsbanddiskontinuität nicht ideal; anstelle des beobachteten Cliff wäre ein geringer Spike (0 eV-0,3 eV) wünschenswerter. Andere Forschungsgruppen, die die Bandanpassung zwischen CdS und SnS untersucht haben, berichteten ähnliche Werte für den Leitungsbandoffset. Haleem und Ichimura ermittelten für ECD-SnS|CdS und CBD-SnS|CdS Offsets von -0,24 eV und -0,49 eV [10]. Aufgrund der von den Autoren gewählten Methode des Sputtertiefenprofils zur Bestimmung der Bandanpassung, könnte die Bandanpassung jedoch inakkurat sein. Wie beispielsweise in den Kapiteln 9.5 und 10.2.1 gezeigt, sind die SnS-Schichten bei einem Sputterprozess chemisch nicht stabil. Zudem konnte mit der Methode die Bildung einer Grenzflächenphase nicht beobachtet werden. Daher ist es nicht eindeutig, ob die Bildung von SnS₂ auf den thermischen Verdampfungsprozess des SnS zurückzuführen ist oder unabhängig von der Depositionsmethode an der Grenzfläche zwischen CdS und SnS entsteht. Sugiyama et al. veröffentlichten in [151] die Bandanpassung SnS|CdS, bei der das SnS durch Sulfurisierung einer thermisch verdampften Zinn-Schicht und das CdS durch chemische Badabscheidung hergestellt wurde. Die von ihnen ermittelten Banddiskontinuitäten von 1,5 eV im Valenzband und 0,4 eV im Leitungsband sind ebenfalls vergleichbar mit den hier erhaltenen Werten. Auch von Sugiyama et al. wurden keine Bandverbiegungen bestimmt, da lediglich die Valenzbandspektren zur Extraktion des Valenzbandoffsets herangezogen wurden. Auch Grenzflächenphasen können auf diese Weise schwieriger beobachtet werden.

SnS|CdS(Sputtern)

Zur Bestimmung der Bandanpassung an der umgekehrten Grenzfläche SnS|CdS, die bei Substratsolarzellen von Bedeutung ist, wurde ein weiteres Grenzflächenexperiment durchgeführt. Hierbei wurde eine SnS-Schicht in der PVD-Kammer ($T_{\text{Substrat}} = 175^\circ\text{C}$, $T_{\text{Tiegel}} = 580^\circ\text{C}$, Abstand Substrat-Tiegel 125 mm) des DAISY-SOL vorbereitet. Als Substrat wurde ein Glas|Mo-Substrat vom HZB eingesetzt, das mit etwa 200 nm Gold im Sputter-Coater beschichtet wurde. Das CdS wurde durch Kathodenzerstäubung sukzessive auf dem ungeheizten SnS-Substrat abgeschieden.

Die mittels XPS gemessenen Detailspektren der relevanten Elementemissionen Cd3d_{5/2}, Sn3d_{5/2} und S2p sowie die Valenzbandspektren sind in Abbildung 11.12 dargestellt. Die Intensität der Cd3d_{5/2}-Emissionslinie nimmt erwartungsgemäß mit zunehmender SnS-Deposition zu. Ebenso gilt dies für die S2p-Emissionslinie, bei der jedoch, wie bei der Grenzfläche CdS|SnS, eine Überlagerung mit der an Intensität abnehmenden und zu SnS gehörenden S2p-Linie stattfindet. Bei der Sn3d_{5/2}-Emissionslinie fällt auf, dass bereits nach dem ersten CdS-Depositionsschritt eine Schulter bei höherer Bindungsenergie (486,5 eV) auftritt. Diese ist wie in den vorherigen Grenzflächenexperimenten auf eine Bildung von SnS₂ zurückzuführen. Die zu SnS₂ gehörende Komponente in der S2p-Emissionslinie wird jedoch auch hier durch die des CdS überlagert. Ihre exakte Bindungsenergie ist daher nicht direkt zugänglich.

Weiterhin ist eine Verschiebung der Sn3d_{5/2}-Hauptlinie und der S2p-Linie um 100 meV zu geringerer Bindungsenergie nach dem ersten Depositionsschritt zu beobachten. Bei der weiteren CdS-Abscheidung werden, wie Abbildung 11.13 a) zeigt, beide Emissionslinien um 50 meV zu höheren Bindungsenergien zurück verschoben, so dass insgesamt eine Bandverbiegung von 50 meV zu geringeren Bindungsenergien bestehen bleibt. Dieses Verhalten wurde auch in unterschiedlichem Ausmaß beim Aufdampfen von CdS bzw. In₂S₃ auf SnS beobachtet (vergleiche Kapitel 11.4.3). Als Ursache hierfür ist es vorstellbar, dass Schwefelmoleküle aus der Gasphase vom SnS adsorbiert werden. Durch einen Ladungstransfer vom SnS zu den Adsorbaten wird im SnS eine Bandverbiegung erzeugt. Ein Schwefelüberschuss im SnS bewirkt zwar auch eine p-Dotierung, da das Experiment jedoch bei Raumtemperatur durchgeführt wurde, scheint es unwahrscheinlich, dass der Schwefel aus der Gasphase im SnS eingebaut wurde. Die Adsorption von Schwefel ist auch insofern notwendig, da, wie im vorigen Absatz beschrieben, SnS₂ an der SnS-Oberfläche gebildet wird. Bei der voranschreitenden Deposition

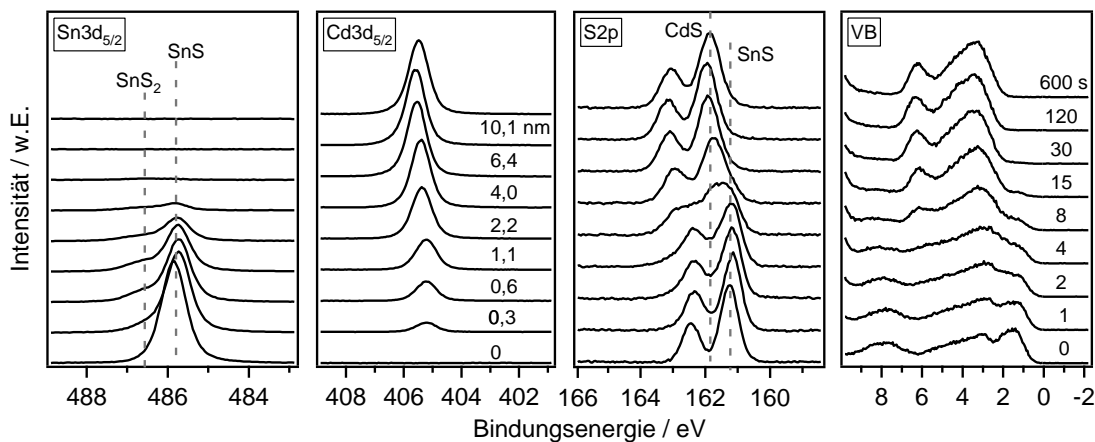


Abbildung 11.12.: XP-Detailspektren der Sn3d_{5/2}-, Cd3d_{5/2}- und S2p-Emissionslinien sowie der Valenzbandspektren bei der sukzessiven Abscheidung von gesputtertem CdS auf SnS. Die Depositionszeiten sowie die CdS-Schichtdicken sind für die einzelnen Spektren im Graphen der Cd3d_{5/2}-Emissionslinien bzw. der Valenzbandspektren angegeben.

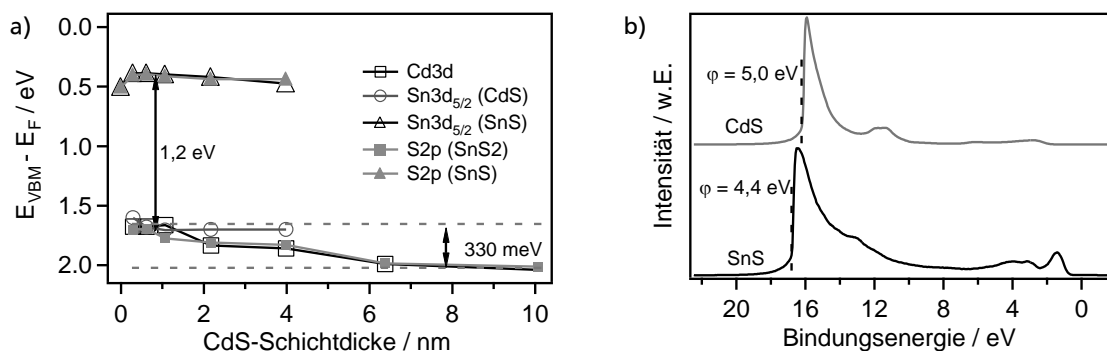


Abbildung 11.13.: a) Entwicklung der Bindungsenergien der verschiedenen Emissionslinien bei fortschreitender Abscheidung von CdS auf SnS. b) UP-Spektren des SnS-Substrats und der CdS-Schicht nach dem letzten Depositionsschritt des Grenzflächenexperiments SnS|CdS(Sputtern).

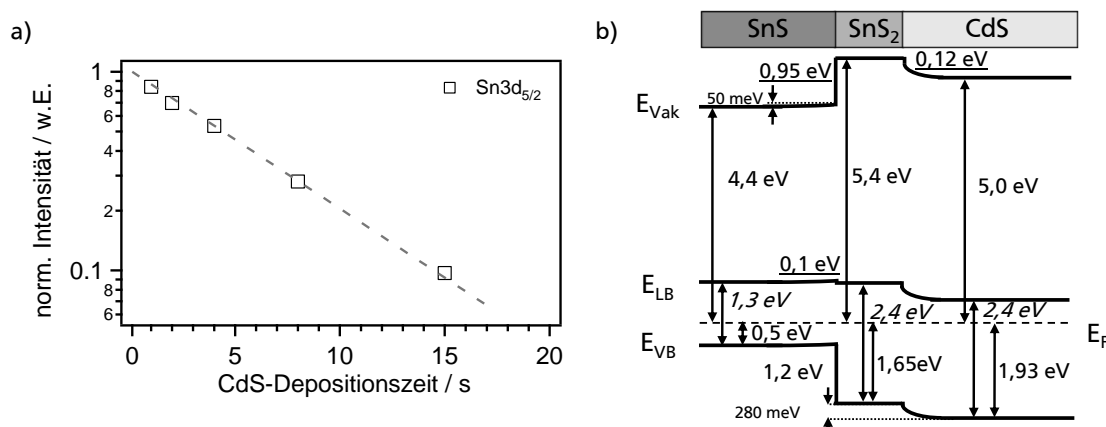


Abbildung 11.14.: a) Intensitätsentwicklung der $\text{Sn}3d_{5/2}$ -Emissionslinie mit zunehmender CdS-Bedampfung (Sputtern). b) Bandanpassung an der Grenzflächen SnS|CdS(Sputtern). Gemessene Werte sind normal, Literaturwerte kursiv gedruckt und berechnete Werte unterstrichen.

werden möglicherweise die adsorbierten Schwefelmoleküle verdrängt oder sie reagieren mit dem aus der Gasphase stammenden Cd zu CdS, so dass die Bandverbiegung wieder reduziert wird.

In Abbildung 11.13 a) sind weiterhin für die $\text{Sn}3d_{5/2}$ -Linien des SnS₂ und für die $\text{Cd}3d_{5/2}$ - und $\text{S}2p$ -Linie des CdS Verschiebungen von 50 meV und 330 meV zu beobachten. Die Valenzbanddiskontinuitäten, die aus dieser Auftragung abgelesen werden können, betragen 1,2 eV zwischen SnS und SnS₂ und 0 eV zwischen SnS₂ und CdS.

Mithilfe der aus den in Abbildung 11.13 b) gezeigten UP-Spektren können die Austrittsarbeiten von SnS und CdS für die Zeichnung des Banddiagramms bestimmt werden. Für SnS ergibt sich ein Wert von 4,4 eV und für das gesputterte Raumtemperatur CdS ein Wert von 5,0 eV, die in guter Übereinstimmung mit den Austrittsarbeiten des Grenzflächenexperiments CdS|SnS stehen. Mit diesen Werten lässt sich das Banddiagramm an der Grenzfläche SnS|CdS wie in Abbildung 11.14 b) zeichnen. Als Leitungsbanddiskontinuitäten ergeben sich zwischen SnS und SnS₂ 0,1 eV sowie zwischen SnS₂ und CdS 0 eV. Im Vergleich zur vorher besprochenen Grenzfläche CdS|SnS ist im SnS eine geringe Bandverbiegung zu beobachten. Ein weiterer Unterschied zwischen den Grenzflächen zeigt sich bei der Bandverbiegung im CdS. Während beim Aufdampfen von SnS auf CdS das CdS um 200 meV zur Grenzfläche zu höheren Bindungsenergien biegt, verhält es sich beim Aufputtern von CdS auf SnS

genau umgekehrt. Die Bänder im CdS verbiegen um 280 meV zu niedrigeren Bindungsenergien. Unter Vernachlässigung der SnS₂-Phase kann der Kontakt SnS|CdS als Typ I eingestuft werden mit $\Delta E_{\text{VB}} < 0$ und $\Delta E_{\text{LB}} > 0$. Der Valenzbandoffset von 1,2 eV stellt eine optimale Barriere für die im SnS photogenerierten Löcher da. Die Elektronen hingegen können ungehindert vom SnS ins SnS₂ und ins CdS gelangen, da lediglich ein kleiner Spike an der Grenzfläche SnS|SnS₂ vorliegt. Demnach ist der Einsatz von CdS-Pufferschichten geeigneter für den Bau von Substratsolarzellen als Superstratsolarzellen. Wobei bei beiden Bauelementstrukturen SnS₂ an der Grenzfläche zwischen SnS und CdS entsteht und somit möglicherweise zusätzliche Defekte, die sich negativ auf die Solarzelle auswirken können.

SnS|CdS (PVD)

Thermisch verdampftes CdS besitzt ein höheres Fermi-niveau als gesputtertes CdS. Um zu überprüfen, inwiefern dieses aber auch der Depositionsprozess an sich die Bandanpassung beeinflusst, wurde ein weiteres Grenzflächenexperiment durchgeführt. Hierfür wurde wieder eine SnS-Schicht ($T_{\text{Substrat}} = 175^\circ\text{C}$, $T_{\text{Tiegel}} = 580^\circ\text{C}$, Abstand Substrat-Tiegel 125 mm) auf einem Glas|Mo|Au-Substrat vorbereitet und auf diese CdS in der gleichen PVD-Kammer aufgedampft. Als Prozessparameter wurde eine Tiegeltemperatur von 580°C und ein Abstand von 150 mm zwischen dem Tiegel und dem Substrat gewählt. Das SnS-Substrat wurde auch hier während der Abscheidung nicht geheizt.

Die XP-Detailspektren in Abbildung 11.15 zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf wie bei der vorherigen Grenzfläche SnS|CdS mit gesputtertem CdS. Nach dem ersten Depositionsschritt ist bei der S2p- und Sn3d_{5/2}-Emissionslinie eine Verschiebung von 200 meV zu geringerer Bindungsenergie zu beobachten. Bei den nachfolgenden Depositionsschritten wird diese Verschiebung wieder um ca. 60 meV reduziert. Zudem tritt auch im Sn3d_{5/2}-Spektrum eine zusätzliche Komponente bei 486,5 eV auf, das dem SnS₂ zugeordnet werden kann. Da CdS kongruent nach der vereinfachten Reaktionsgleichung $2\text{CdS(s)} \rightarrow 2\text{Cd(g)} + \text{S}_2\text{(g)}$ verdampft [197], liegt auch hier Schwefel in der Gasphase vor, der an der SnS-Oberfläche adsorbiert werden kann. Vermutlich ist das Schwefel-Angebot beim Verdampfen von CdS höher als beim Sputtern, so dass dies eine mögliche Ursache für die höhere Bandverbiegung im SnS ist. Allerdings liegt auch das Fermi-niveau der SnS-Probe in diesem Experiment 100 meV näher am Leitungsband als beim Aufputtern des CdS. Dies ermöglicht einen größeren Ladungstransfer, um das Fermi-niveau des SnS und der Adsorbate anzugleichen, und damit ebenso eine höhere Bandverbiegung im SnS.

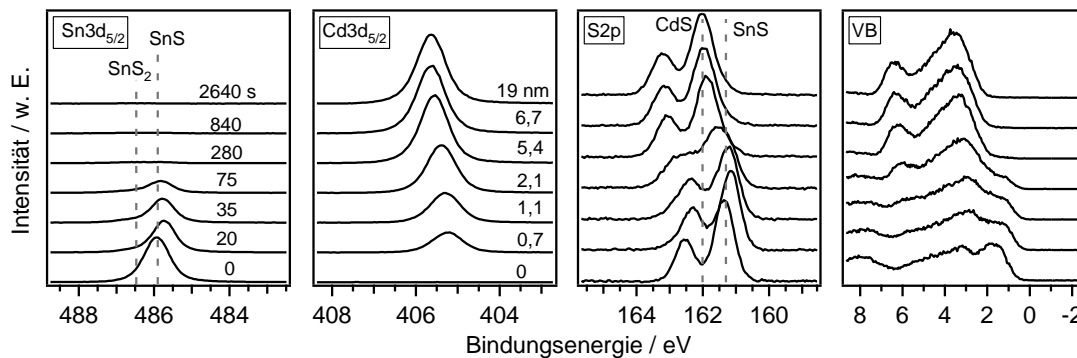


Abbildung 11.15.: XP-Detailspektren der Sn3d_{5/2}-, Cd3d_{5/2}- und S2p-Emissionslinien sowie der Valenzbandspektren bei der sukzessiven Abscheidung von thermisch verdampften CdS auf SnS. Die Bedampfungszeiten und die CdS-Schichtdicken für die einzelnen Spektren sind in den Graphen der Sn3d_{5/2}- und Cd3d_{5/2}-Emissionslinien angegeben.

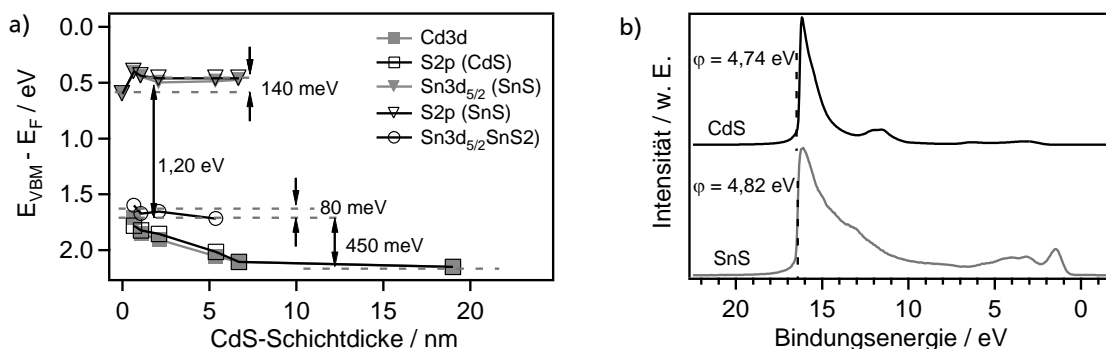


Abbildung 11.16.: a) Entwicklung der Bindungsenergien der verschiedenen Emissionslinien bei fortschreitender Abscheidung von CdS durch thermisches Verdampfen auf SnS. b) UP-Spektren des SnS-Substrats und der CdS-Schicht nach dem letzten Depositionsschritt des Grenzflächenexperiments SnS|CdS(PVD).

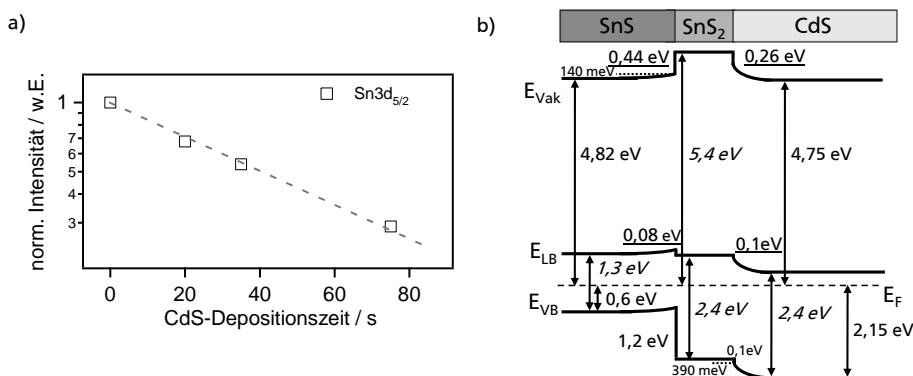


Abbildung 11.17.: a) Intensitätsentwicklung der $\text{Sn}3\text{d}_{5/2}$ -Emissionslinie mit zunehmender CdS-Bedampfung (PVD). b) Bandanpassung an der Grenzflächen SnS|CdS(PVD). Gemessene Werte sind normal, Literaturwerte kursiv gedruckt und berechnete Werte unterstrichen.

In der Auftragung der Bindungsenergien über der CdS-Schichtdicke in Abbildung 11.16 a) ist zudem eine starke Verschiebung der $\text{Cd}3\text{d}_{5/2}$ -Emissionslinie zu beobachten. Die Verschiebung der $\text{Cd}3\text{d}_{5/2}$ - und $\text{S}2\text{p}$ -Linien des CdS beträgt insgesamt 450 meV. Die $\text{Sn}3\text{d}_{5/2}$ - und $\text{S}2\text{p}$ -Linie des SnS zeigen, wie bereits erwähnt, nach der Verringerung der Bindungsenergie um 200 meV im ersten Depositionsschritt eine leichte Erhöhung um 60 meV. Die $\text{Sn}3\text{d}_{5/2}$ -Linie des SnS₂ erhöht sich um einen ähnlichen Betrag von 80 meV. Daraus kann eine Bandverbiegung im SnS von ca. 140 meV und eine Bandverbiegung von ca. 390 meV im CdS abgeleitet werden. Als Valenzbanddiskontinuität kann zwischen SnS und SnS₂ ein Wert von 1,2 eV und zwischen SnS₂ und CdS ein Wert von 0,1 eV abgelesen werden.

Abbildung 11.16 b) zeigt die UP-Spektren der reinen SnS und CdS-Schicht. Die Austrittsarbeiten, die aus der Lage der Sekundärelektronenkante bestimmt wurden, betragen für SnS 4,82 eV und für CdS 4,75 eV. Die Austrittsarbeit der CdS-Schicht auf SnS ist damit vergleichbar zu denen der CdS-Schichten auf FTO, FTO|SnO₂ und ITO|SnO₂ aus Kapitel 9.3. Somit liegt keine Vorzugsorientierung in [0001]-Richtung wie bei CdS auf einem AZO-Substrat vor. Mit diesen Werten konnte nun das in Abbildung 11.17 dargestellte Banddiagramm gezeichnet werden. Als Leitungsbanddiskontinuitäten wurden zwischen SnS und SnS₂ 1,2 eV und zwischen SnS₂ und CdS 0,1 eV berechnet. Das erhaltene Banddiagramm ähnelt dem der SnS|CdS-Grenzfläche mit gesputtertem CdS sehr, jedoch ist die Bandverbiegung im SnS und CdS jeweils um 100 meV größer als bei der SnS|CdS(Sputter)-Grenzfläche.

Die Leitungsband- und Valenzbanddiskontinuitäten unterscheiden sich ebenfalls nur geringfügig um maximal 100 meV. Die CdS-Depositionsmethode hat demnach nur einen sehr geringen Einfluss auf die Bandanpassung zwischen SnS und CdS. Entscheidender ist es hingegen, in welcher Reihenfolge die Materialien aufeinander gebracht werden. Dabei zeigt die Abfolge SnS|CdS für Substratsolarzellen vorteilhaftere Eigenschaften als die umgekehrte Abfolge CdS|SnS für Superstratsolarzellen.

11.1.4 Solarzellen

SnS-Dünnschichtsolarzellen in Superstratkonfiguration mit einem CdS-Puffer wurden sowohl am DAISY-MAT als auch am DAISY-SOL hergestellt. Wie in Abschnitt 8.2 erklärt und Abbildung 8.5 gezeigt wurde, sind diese allerdings aufgrund mehrerer Faktoren (unter anderem verschiedene SnS-Ausgangsmaterialien, andere CdS-Targets, andere PVD-Kammer und damit möglicherweise andere Verunreinigungen in der SnS-Schicht) nicht direkt miteinander vergleichbar und werden getrennt voneinander betrachtet. Sowohl bei den Proben am DAISY-MAT als auch am DAISY-SOL wurden AZO-Substrate verwendet, auf die am DAISY-SOL die CdS-Schicht abgeschieden wurde. Die SnS-Deposition erfolgte dann entweder am DAISY-MAT oder -SOL, bevor der Goldrückkontakt aufgesputtert wurde. Zunächst sollen die am DAISY-MAT hergestellten Solarzellen betrachtet werden.

DAISY-MAT - Vergleich von Solarzellen mit und ohne CdS-Puffer

Am DAISY-MAT wurden verschiedene Bauelementstrukturen realisiert. Abbildung 11.18 zeigt eine Übersicht der Solarzellenstrukturen. Für alle Proben wurde ein AZO-Substrat als Frontkontakt und Gold als Rückkontakt verwendet. Im Strukturtyp A wurde keine Pufferschicht verwendet, sondern das SnS direkt auf dem AZO-Substrat abgeschieden. Für die Struktur B wurde eine 100 nm dicke CdS-Pufferschicht vor der SnS-Schicht integriert, ebenso wie bei der Struktur C, bei der zusätzlich, in Analogie zur CdTe-Solarzelle [93], vor der Präparation des Rückkontaktes ein Aktivierungsschritt mit einer Cadmiumchlorid-Lösung (CdCl_2) vorgenommen wurde. Hierzu wurden dreimal drei Tropfen einer gesättigten CdCl_2 /Methanol-Lösung auf die Probe getropft und diese anschließend für 20 min bei 200 °C im Rohofen geheizt. Nach dem Heizen wurde die Aktivierungslösung mit destilliertem Wasser abgespült und mit Stickstoff abgepustet, bevor der Rückkontakt präpariert wurde. Jede der drei Proben wurde mit acht 1x1 mm und acht 2x2 mm großen Au-Rückkontakten versehen. Die mittleren Kenndaten der 1 mm² und 4 mm² großen Solarzellen sind in Tabelle 11.1 angegeben. Die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien der besten 4 mm² großen Solarzellen sind in Abbildung 11.19 a) gezeigt.

Die Solarzelle mit der Bauelementstruktur A besitzt die schlechteste Charakteristik mit einem niedrigen Parallelwiderstand. Hierdurch wird eine sehr geringe Leerlaufspannung erhalten. Ursächlich sind, wie bereits in Kapitel 9 diskutiert, Löcher in der SnS-Schicht. Aufgrund der hohen Leckströme konnte für diese Probe keine externe Quanteneffizienzmessung durchgeführt werden. Durch die Verwendung

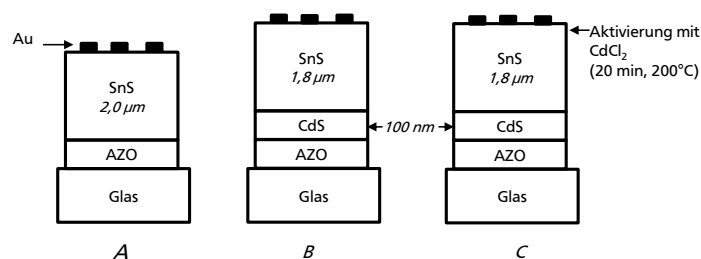


Abbildung 11.18.: SnS-Solarzellen mit unterschiedlichen Bauelementstrukturen

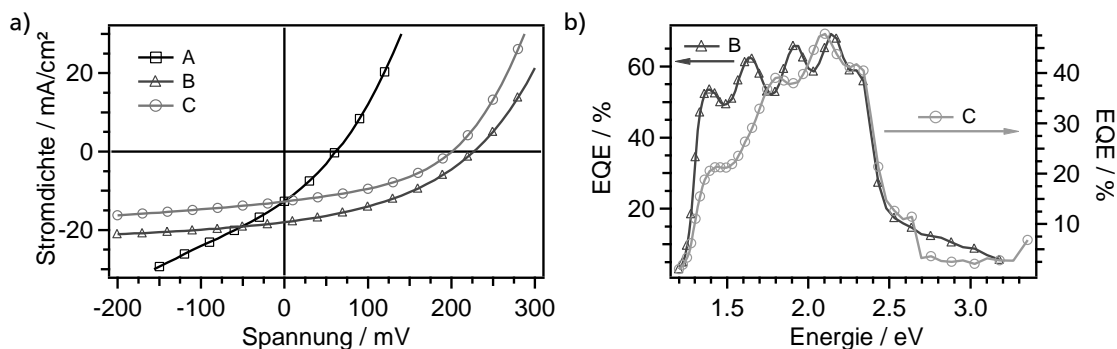


Abbildung 11.19.: Stromdichte-Spannungs-Kennlinien und externe Quanteneffizienzen der besten 4 mm^2 großen SnS-Solarzellen mit den in Abbildung 11.18 gezeigten unterschiedlichen Bauelementstrukturen.

Tabelle 11.1.: Mittlere Kennwerte der am DAISY-MAT hergestellten SnS-Solarzellen ohne CdS-Puffer (A), mit CdS-Puffer (B) und mit CdS-Puffer und Aktivierungsschritt (C).

Strukturtyp	Zellgröße [mm ²]	η [%]	FF [%]	j_{SC} [mA/cm ²]	U_{OC} [mV]	R_s [Ωcm^2]	R_p [Ωcm^2]
A	1	$0,12 \pm 0,07$	$25,8 \pm 1,4$	$13,0 \pm 0,9$	35 ± 17	$2,4 \pm 0,9$	$3,7 \pm 2,3$
	4	$0,08 \pm 0,03$	$25,8 \pm 0,7$	$10,7 \pm 0,7$	30 ± 9	$2,7 \pm 0,6$	$3,3 \pm 2,3$
B	1	$1,42 \pm 0,14$	$38,0 \pm 0,9$	$17,9 \pm 0,3$	208 ± 7	$5,0 \pm 0,2$	$31,2 \pm 3,8$
	4	$1,38 \pm 0,13$	$37,1 \pm 0,6$	$16,9 \pm 0,9$	214 ± 7	$5,6 \pm 0,3$	$34,2 \pm 4$
C	1	$0,95 \pm 0,28$	$37,6 \pm 5,2$	$13,5 \pm 0,3$	182 ± 37	$5,8 \pm 0,5$	$32,9 \pm 11,1$
	4	$0,98 \pm 0,04$	$39,9 \pm 0,8$	$12,5 \pm 0,2$	197 ± 3	$6,0 \pm 0,3$	42 ± 4

der dichten CdS-Pufferschicht in der Bauelementstruktur B werden Kontakte zwischen dem Front- und Rückkontakt effektiv vermindert. Zudem liegt, wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, eine verbesserte Bandanpassung vor. Hierdurch verbessert sich der Parallelwiderstand und somit auch die Leerlaufspannung im Mittel deutlich um 88 % bzw. 83 %. Auch die Stromdichte verbessert sich von 13 mA/cm^2 auf knapp 18 mA/cm^2 . Die externe Quanteneffizienz der CdS|SnS-Solarzelle in Abbildung 11.19 b) verdeutlicht, dass die Sammlung im Bereich für Energien größer der SnS-Bandlücke und kleiner der CdS-Bandlücke sehr stabil ist. Dies deutet auf eine gute Qualität des Absorbers hin. Verglichen mit der theoretisch möglichen Kurzschlussstromdichte von 28 mA/cm^2 ist jedoch Platz für weitere Verbesserung. Dies hätte, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, durch eine geringere CdS-Schichtdicke erzielt werden können. Wie im Vergleich mit anderen SnS-Solarzellen deutlich wird, gehört die erhaltene maximale Kurzschlussstromdichte neben der von Sinsermsuksakul et al. berichteten zu den bisher einzigen mit Werten größer 15 mA/cm^2 [7]. Durch eine Verringerung der CdS-Schichtdicke, wie bei den am DAISY-SOL hergestellten Solarzellen gezeigt wird, wären sogar Kurzschlussstromdichten oberhalb von 20 mA/cm^2 denkbar. Die Leerlaufspannung von 208 mV ist jedoch im unteren Mittelfeld der bisher veröffentlichten SnS-Solarzellenkennwerte (vergleiche Tabelle 4.3). Ursächlich hierfür sind die Leitungsbandoffsets zwischen CdS und SnS sowie SnS und Au aber auch schwache Dioden, die durch Löcher in der SnS-Schicht entstehen. Obwohl der Wirkungsgrad von 0,12 % auf 1,4 % erhöht wird, ist dieser im Vergleich zum theoretisch möglichen Wirkungsgrad von 30 % immer noch sehr gering.

Auch bei CdTe-Solarzellen liegt der Wirkungsgrad zunächst nur zwischen 2 % und 4 % und steigt erst durch einen Aktivierungsschritt [198, 199] auf über 10 %. Wie die Stromdichte-Spannungs-Kennlinie

und auch die Kenndaten zeigen, führt der Aktivierungsschritt bei der SnS-Solarzelle dagegen zu keiner Verbesserung. Statt dessen ist insbesondere eine Verringerung der Kurzschlussstromdichte zu beobachten. Wie aus der Quanteneffizienzmessung deutlich wird, tritt der Verlust gegenüber der nicht-aktivierten SnS-Solarzelle im Bereich für Photonenenergien zwischen 1,3 eV und 1,7 eV auf. Dies betrifft Ladungsträger, die nahe des Rückkontaktes erzeugt werden, von dem nur noch ein geringerer Teil zum Photostrom beiträgt. Wie im Kapitel 8.6 gezeigt wurde, findet relativ schnell eine Oxidation der SnS-Oberfläche statt, jedoch dürfte für die Temperaturbehandlung mit den gewählten Parameter von 200 °C und 20 min noch keine Verschlechterung der Umwandlungseffizienz auftreten. Das bedeutet, dass die CdCl₂-Lösung einen negativen Einfluss auf die Solarzellenfunktion ausübt. Möglicherweise verändert das CdCl₂- die Dotierung des SnS in ungünstiger Weise, so dass die Barriere am Rückkontakt vergrößert wird. Denkbar wäre auch eine Reaktion zwischen SnS und CdCl₂, die die Grenzflächeneigenschaften verschlechtert.

DAISY-SOL: Optimierung der CdS-Schichtdicke

Am DAISY-SOL wurde eine Versuchsreihe zur Ermittlung der optimalen CdS-Schichtdicke vorgenommen. Hierzu wurde die CdS-Schichtdicke zwischen 0 nm und 200 nm variiert und die Solarzellen mittels Strom-Spannungs-Kennlinien und externen Quanteneffizienz-Messungen charakterisiert. Die AZO|CdS|SnS-Proben wurden dafür vollständig mit Gold besputtert und mit einem Skalpell in 4x4 mm große Solarzellen unterteilt. Die Solarzellen zeigten eine Verbesserung ihrer Kennwerte durch eine nachträgliche Temperaturbehandlung auf einer 200 °C heißen Heizplatte. Diese Verbesserung könnte durch Ausheilen von Defektzuständen oder eine Verbesserung der Bandanpassung verursacht worden sein, wobei genauere Untersuchungen notwendig wären. Im Folgenden werden nur die Kennlinien und externen Quanteneffizienzen der geheizten Solarzellen besprochen. Die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien der jeweils besten Solarzelle einer Probe sind in Abbildung 11.20 a) gezeigt.

Ohne CdS-Schicht zeigt die SnS-Solarzelle nur ein geringes gleichrichtendes Verhalten mit einem Wirkungsgrad von 0,09 %. Durch 25 nm und auch 50 nm dicke CdS-Schichten wird dieses Verhalten deutlich verbessert. Wie den mittleren Kenndaten in Tabelle 11.2 zu entnehmen ist, wird sowohl die Kurzschlussstromdichte von 4,9 mA/cm² auf fast 9 mA/cm² als auch die Leerlaufspannung vom 72 mV auf bis zu 200 mV erhöht. Sowohl Parallel- als auch Serienwiderstand werden verbessert, wodurch auch der Füllfaktor von 26,4 % auf 40 % ansteigt. Die Unterschiede zwischen der Solarzelle mit 25 nm dicker und 50 nm dicker CdS-Schicht liegen weitestgehend innerhalb der Standardabweichung, sodass beide mit einem Wirkungsgrad von 0,7 % als gleich gut betrachtet werden können.

Eine weitere Erhöhung der CdS-Schichtdicke auf 100 nm und 200 nm führt nun zu keiner weiteren Verbesserung der Kenndaten. Im Gegenteil, es ist eine starke Zunahme des Serienwiderstandes zu beobachten. Dies wirkt sich deutlich auf die Kurzschlussstromdichte aus. Diese sinkt im Vergleich

Tabelle 11.2.: Mittlere Kennwerte der am DAISY-SOL hergestellten SnS-Superstratsolarzellen (AZO|CdS|SnS|Au) mit unterschiedlich dicker CdS-Pufferschicht

CdS-Schichtdicke [nm]	Zellgröße [mm ²]	η [%]	FF [%]	j_{SC} [mA/cm ²]	U_{OC} [mV]	R_S [Ω cm ²]	R_P [Ω cm ²]
0	16	0,09 ± 0,02	26,4 ± 0,6	4,9 ± 0,2	72 ± 12	12,7 ± 1,5	15 ± 6
25	16	0,70 ± 0,04	40,7 ± 1,6	8,5 ± 0,1	200 ± 4	8,7 ± 0,5	57 ± 8
50	16	0,71 ± 0,05	41,7 ± 1,2	8,9 ± 0,7	192 ± 4	9,3 ± 3,7	62 ± 10
100	16	0,41 ± 0,08	39,1 ± 4,3	6,1 ± 0,1	171 ± 17	11,8 ± 0,9	62 ± 25
200	16	0,12 ± 0,01	26,0 ± 0,2	2,7 ± 0,1	164 ± 4	57,8 ± 3,3	68 ± 4

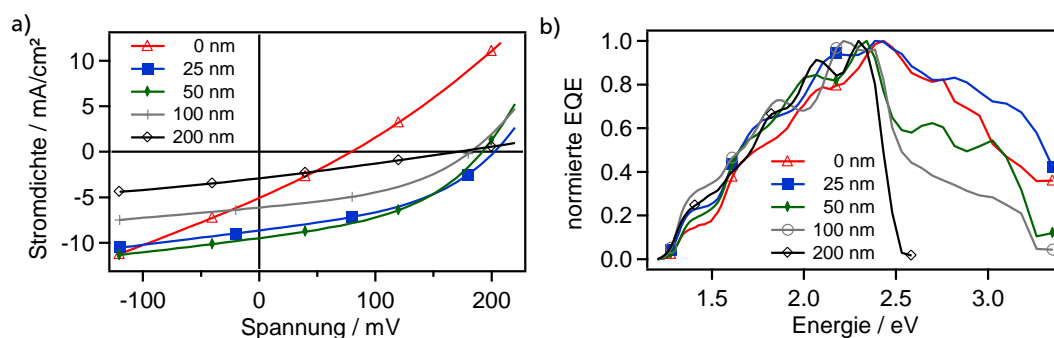


Abbildung 11.20.: a) Stromdichte-Spannungs-Kennlinien und b) normierte externe Quanteneffizienz der SnS-Solarzellen mit unterschiedlich dicken CdS Pufferschichten.

zur 50 nm dicken CdS-Schicht um 31 % für die 100 nm Schicht und um 70 % für die 200 nm dicke CdS-Schicht. Da sich der Parallelwiderstand kaum ändert, verringert sich die Leerlaufspannung im Vergleich nur um 11 % (100 nm) bzw. 15 % (200 nm). Trotzdem wirken sich diese Änderungen signifikant auf den Wirkungsgrad der Solarzelle aus. Im Gegensatz zur Solarzelle mit 50 nm CdS, bei der ein Wirkungsgrad von 0,7 % erhalten wurde, stehen für die Solarzellen mit 100 nm CdS bzw. 200 nm CdS nur noch 0,41 % bzw. 0,12 % zu Buche.

Um zu analysieren, woher die Verluste in der Kurzschlussstromdichte bei Erhöhung der CdS-Schichtdicke kommen, sind die normierten Spektren der externen Quanteneffizienz über der Photonenenergie in Abbildung 11.20 b) gezeigt. Die nicht normierten Daten sind im Anhang gezeigt. Alle Solarzellen unabhängig von der CdS-Schichtdicke zeigen einen identischen Verlauf für Photonenenergien kleiner 2,4 eV. In diesem Bereich wird die Quanteneffizienz nur durch das SnS sowie den Rückkontakt bestimmt. Da die SnS-Schichten mit den gleichen Parametern hergestellt wurden und auch der Goldrückkontakt bei allen Proben gleich hergestellt wurde, ist dieses Ergebnis durchaus sinnvoll. Im Bereich für Photonenenergien oberhalb von 2,4 eV sind dagegen deutliche Unterschiede zwischen den Solarzellen erkennbar. Während die Solarzellen mit 0 nm und 25 nm dickem CdS noch einen ähnlichen Verlauf zeigen, sinkt die EQE drastisch mit weiterer Zunahme der CdS-Schichtdicke. Durch die höhere CdS-Schichtdicke werden in den Solarzellen im CdS deutlich mehr Elektron-Loch-Paare durch Absorption erzeugt. Da diese jedoch nicht zum elektrischen Strom beitragen, verringert sich die externe Quanteneffizienz in diesem Bereich. Je dicker die CdS-Schicht, desto geringer ist die Quanteneffizienz für Photonenenergien größer 2,4 eV. Bei 200 nm CdS-Schichtdicke ist bereits kein Beitrag mehr zum Kurzschlussstrom aus der CdS-Schicht zu verzeichnen. Dieses Verhalten ist bereits von CdS|CdTe-Solarzellen bekannt [130, 131]. Während bei diesem Solarzellentyp jedoch eher 100 nm dicke CdS-Schichten eingesetzt werden, ist für SnS ein Viertel bis die Hälfte ausreichend. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei CdTe-Solarzellen ein Teil der CdS-Schicht für die Interdiffusion beim Aktivierungsschritt benötigt wird [200, 201]. Erste Versuche, diesen Aktivierungsschritt auf SnS-Solarzellen zu übertragen, blieben, wie bereits erwähnt, erfolglos.

Temperaturabhängigkeit der Solarzellenkennwerte

Die temperaturabhängigen Strom-Spannungs-Kennlinien wurden für jeweils zwei AZO|SnS|Au und AZO|CdS|SnS|Au Solarzellen gemessen, die am DAISY-SOL und am DAISY-MAT hergestellt wurden. Die Veränderung der Kennwerte mit der Temperatur sind in Abbildung 11.21 gezeigt. Bei allen Solarzellen ist eine Abnahme der Leerlaufspannung zu beobachten. Diese Entwicklung entspricht dem Zusammenhang zwischen Leerlaufspannung und Temperatur, der bereits in Gleichung (3.3) in Kapitel 3.2 angegeben wurde. Für die Kurzschlussstromdichten ist bei den Solarzellen ohne CdS ei-

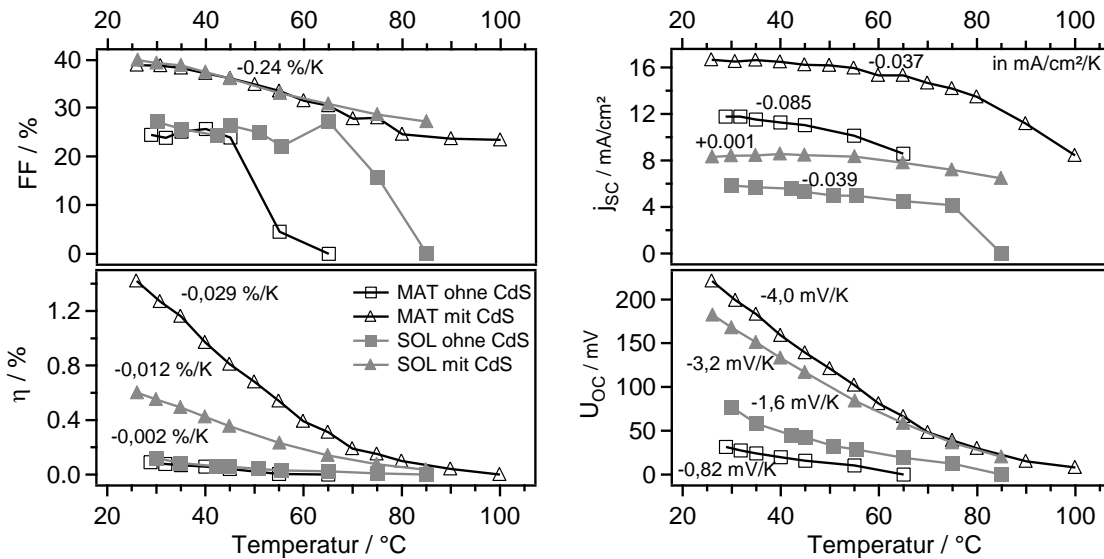


Abbildung 11.21.: Temperaturabhängigkeit der Kennwerte η , FF , U_{oc} , j_{sc} von AZO|SnS|Au und AZO|CdS|SnS|Au Solarzellen, deren SnS-Schicht jeweils am DAISY-MAT und am DAISY-SOL hergestellt wurde.

ne Verringerung der Werte zu erkennen, während bei den Solarzellen mit CdS bis 50 °C zunächst ein stabiler Verlauf auftritt. Beide Verläufe sind eher ungewöhnlich, da mit zunehmender Temperatur die Bandlücke abnimmt und somit eine Verbesserung der Kurzschlussstromdichte eintreten sollte [202, 203]. Cheng et al. beobachteten auch einen negativen Temperaturkoeffizienten für die Kurzschlussstromdichte für Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen [204]. Die Autoren begründen dies mit einer zunehmenden Zahl unbesetzter Defekte bei Erhöhung der Temperatur, die dann effektive Rekombinationszentren für die photogenerierten Ladungsträger darstellen. Denkbar wäre, dass dies auch bei AZO|SnS|Au-Solarzellen und in geringerem Maße auch bei AZO|CdS|SnS|Au-Solarzellen zutrifft.

Durch Extrapolation des linearen Bereichs von $U_{oc}(T)$ zu Null Kelvin kann die Aktivierungsenergie E_A des dominanten Rekombinationsmechanismus ermittelt werden. Für die AZO|SnS|Au-Solarzellen wurden Werte von $0,3 \text{ eV} \pm 0,1 \text{ eV}$ (MAT) und $0,5 \text{ eV} \pm 0,1 \text{ eV}$ (SOL) bestimmt. Die hohe Abweichung von der Bandlücke des SnS weist darauf hin, dass nicht die Band-zu-Band-Rekombinationen dominant sind, sondern Rekombinationen über Defekte. Im Gegensatz dazu wurden für die AZO|CdS|SnS|Au-Solarzellen Aktivierungsenergien von $1,3 \text{ eV} \pm 0,1 \text{ eV}$ (MAT) und $1,1 \text{ eV} \pm 0,1 \text{ eV}$ (SOL) ermittelt. Das lässt darauf schließen, dass die Defekte in den SnS-Solarzellen ohne CdS an der Grenzfläche AZO|SnS vorliegen. Durch die Verwendung der CdS-Pufferschicht können diese effektiv vermieden werden.

11.1.5 Zusammenfassung

Die in diesem Kapitel vorgestellten experimentellen Ergebnisse zeigen, dass durch Einfügen einer CdS-Pufferschicht in die AZO|SnS|Au-Solarzelle der Wirkungsgrad um ca. 90 % verbessert werden kann. Ausschlaggebend hierfür sind zwei Aspekte. Einerseits wirken sich die Partikel und die damit verbundenen Löcher in der SnS-Schicht, die durch den Herstellungsprozess bedingt sind, nicht mehr so gravierend auf die Solarzellenfunktion aus. Anstelle von direkten Kontakten zwischen AZO und Au entstehen nur schwache Dioden durch CdS|Au-Schottky-Kontakte, die geringere Leckströme aufweisen und nicht zu einem Kurzschluss der Solarzelle führen. Hierdurch verbessert sich die Homogenität der auf einer Probe befindlichen Solarzellen aber auch die Reproduzierbarkeit deutlich. Der zweite

Aspekt betrifft die Bandanpassung zwischen CdS und SnS. Der Leitungsbandoffset ist mit 0,4 eV im Gegensatz zu den 0,9 eV zwischen AZO und SnS (vgl. Kapitel 9.5) stark verringert. Zudem wurden mit den temperaturabhängigen Strom-Spannungs-Messungen Hinweise auf Grenzflächendefekte zwischen AZO und SnS gefunden, die durch die CdS-Schicht vermieden werden. Auch dies beeinflusst den Parallelwiderstand und die Leerlaufspannung positiv. Da die Leerlaufspannung maximal Werte von 200 meV erreicht, sind die Bandanpassungen in der SnS-Solarzelle trotzdem noch nicht akzeptabel. Mit dieser geringen Leerlaufspannung können trotz guter Kurzschlussstromdichten von bis zu 19 mA/cm² keine hocheffiziente SnS-Solarzellen hergestellt werden. Die Tatsache, dass bei der Bestimmung der Bandanpassung zwischen CdS und SnS keine Bandverbiegung gefunden wurde und dass bei den temperaturabhängigen Strom-Spannungs-Messungen kein positiver Temperaturkoeffizient für die Kurzschlussstromdichte erhalten wurde, weist auf Defektzustände hin, die ein Fermi-Level-Pinning verursachen. Möglich ist, dass beim Aufwachsen der SnS-Schicht auf die (0001)-Oberfläche des CdS die Gitterfehlpassung zu hoch ist, so dass zunächst SnS₂ gebildet wird und auf diese Weise Defektzuständen an der Grenzfläche entstehen.

Beim Aufbringen des CdS auf die SnS-Schicht konnte hingegen eine Bandverbiegung im SnS erzeugt werden. Im Vergleich zur Umkehrrichtung verringert sich zudem der Leitungsbandoffset, so dass die Bandanpassung SnS|CdS vorteilhafter für die Solarzelle ist. Es wurde zwar nicht überprüft, ob die CdS-Schicht mit einer Vorzugsorientierung aufwächst, aber es ist möglich, dass hier eine geringere Gitterfehlpassung und damit weniger Defekte beim Wachstum des CdS auf der (010) orientierten SnS-Schicht vorliegen. Um reproduzierbare Solarzellen in Substratkonfiguration zu bauen, ist es jedoch notwendig, die SnS-Abscheidung auf Gold zu optimieren, um glattere SnS-Schichten zu erhalten (vgl. Kapitel 10.1.2).

Die SnS-Solarzelle in Superstratkonfiguration mit der Bauelementstruktur AZO|CdS|SnS|Au ist somit nicht geeignet, um hocheffiziente Solarzellen zu bauen. Die Bandanpassung SnS|CdS der Substratsolarzellen Au|SnS|CdS|TCO scheint geeigneter zu sein. Es bedarf jedoch einer weiteren Verbesserung, insbesondere der SnS-Morphologie, um das Potential dieser Solarzelle ausschöpfen zu können.

11.2 Cadmiumoxysulfid (CdO_xS_y)

Wie im vorigen Kapitel zur CdS-Pufferschicht gezeigt wurde, tragen die im CdS erzeugten Ladungsträger nicht zum Photostrom der SnS-Solarzelle bei. Um trotzdem die Photonen mit Energien größer 2,4 eV für den Photostrom nutzen zu können, ist somit eine Vergrößerung der Bandlücke des CdS notwendig. Dies kann beispielsweise durch die Mischung mit Zinksulfid, das eine höhere Bandlücke von 3,5 eV- 3,9 eV besitzt, realisiert werden [205]. Eine weitere Möglichkeit ist die Mischung von CdS mit Sauerstoff [200, 187, 206]. Dies kann, wie Gupta et al. zeigten, durch Kathodenzerstäubung eines CdS-Target in einer Argon-Sauerstoffatmosphäre erfolgen [187]. Die Vergrößerung der Bandlücke auf bis zu 3,28 eV und damit die Erhöhung der Quantenausbeute für Energien größer 2,4 eV wurde von den Autoren allerdings nur für Raumtemperatur-Proben beobachtet. Bei Substrattemperaturen von 250 °C wurde der gegenteilige Effekt erhalten.

In SnS-Solarzellen wurde CdO_xS_y bisher nicht als Pufferschicht eingesetzt. Dabei könnte durch die größere Bandlücke des CdO_xS_y nicht nur die Kurzschlussstromdichte erhöht, sondern auch die Bandanpassung zwischen CdO_xS_y und SnS gegenüber der von CdS und SnS verbessert werden. In diesem Kapitel, sollen zunächst in Abschnitt 11.2.1 die Eigenschaften der CdO_xS_y-Schichten näher beleuchtet werden. Diese Experimente wurden im Rahmen einer Diplomarbeit von A. Benes für den Einsatz

in CdTe-Solarzellen im Fachgebiet Oberflächenforschung der TU Darmstadt durchgeführt [186]. Anschließend werden in den Abschnitten 11.2.2 und 11.2.3 die Eigenschaften von SnS beim Wachstum auf den CdO_xS_y -Pufferschichten beschrieben und die Bandanpassung untersucht. Zuletzt wird der Einfluss der CdO_xS_y -Schicht auf die Kenndaten der SnS-Solarzellen in Abschnitt 11.2.4 gezeigt.

11.2.1 CdO_xS_y -Schichteigenschaften

Die CdO_xS_y -Schichten wurden, wie bereits erwähnt, im Rahmen einer Diplomarbeit von Alexander Benes [186] durch RF-Magnetron-Sputtern mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt im Sputtergas durchgeführt. Die CdO_xS_y -Schichten wurden auf FTO-Substraten bei Raumtemperatur abgeschieden. Höhere Substrattemperaturen wurden nicht verwendet, da dies wie Gupta et al. zeigten, zu einer verringerten Bandlücke führt [187].

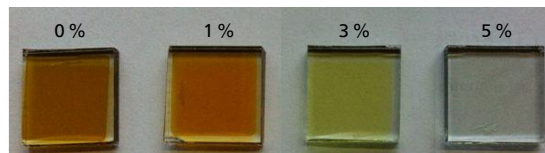


Abbildung 11.22.: Fotografien von CdO_xS_y -Schichten auf FTO-Substraten mit 0 %, 1 %, 3 % und 5 % Sauerstoffanteil im Sputtergas.

Abbildung 11.22 zeigt Fotografien der bei 0 %, 1 %, 3 % und 5 % Sauerstoffanteil im Argonfluss hergestellten Schichten. Es ist sehr gut erkennbar, dass sich die Farbe der CdO_xS_y Schicht mit zunehmenden Sauerstoffgehalt von braun über orange und gelb bis zur Transparenz bei 5 % verändert. Die in Abbildung 11.23 a) gezeigten Transmissionsmessungen bestätigen den mit bloßem Auge gewonnen Eindruck der vergrößerten Bandlücke. Im Gegensatz zur reinen CdS-Schicht sind die Absorptionskanten der CdO_xS_y -Schichten jedoch nicht so scharf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die CdO_xS_y -Schichten aus mehreren Phasen bestehen, wie anhand der XPS-Messungen später gezeigt wird. CdS und Cadmiumoxid (CdO) besitzen dabei direkte Bandlücken, während die von Cadmiumsulfid (CdSO_3) und Cadmiumsulfat (CdSO_4) in der Literatur nicht zu finden sind. Als Isolatoren können jedoch hohe Bandlücken erwartet werden. Zudem ist es wahrscheinlich, dass die Phasen amorph sind, so dass eine direkte Bandanregung vorläge [187]. Aufgrund des Phasengemischs und der amorphen Anteile ist es nicht möglich, eine exakte Bestimmung der Bandlücke vorzunehmen.

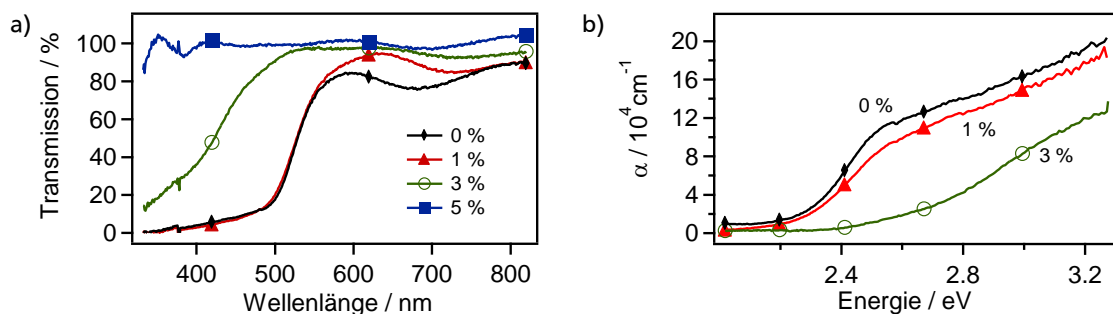


Abbildung 11.23.: a) Transmissionsmessungen von CdO_xS_y -Schichten auf FTO-Substraten mit 0 %, 1 %, 3 % und 5 % Sauerstoffanteil im Sputtergas. In b) ist der aus den Transmissionsmessungen ermittelte Absorptionskoeffizient α über der Energie gezeigt.

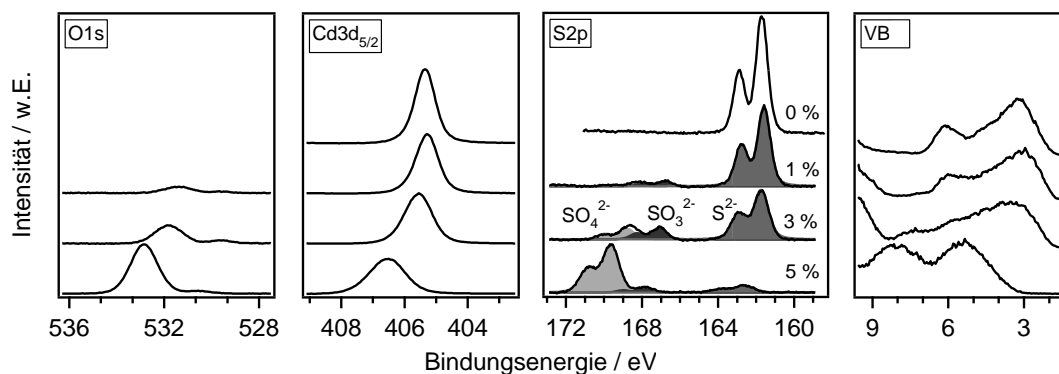


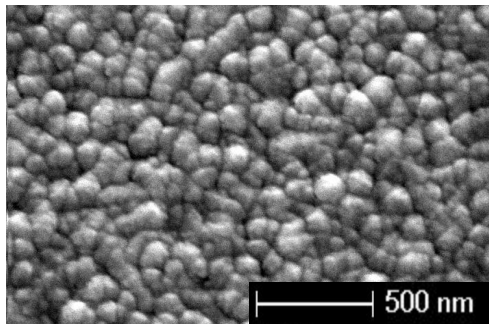
Abbildung 11.24.: XP-Detailspektren von CdO_xS_y -Pufferschichten, die mit unterschiedlichen Sauerstoffgehalten im Sputtergas präpariert wurden. Neben CdS sind beim Sputtern in Sauerstoffatmosphäre auch CdO, CdSO_4 und CdSO_3 in der hergestellten Schicht vorhanden.

Aus der Auftragung des Absorptionskoeffizienten über der Energie der eingestrahnten Photonen in Abbildung 11.23 b) kann aber eine untere Grenze für die Bandlücken abgeschätzt werden. Für die CdS und 1 %- CdO_xS_y -Schicht ergeben sich minimale Bandlücken von 2,3 eV und für die 3 %- CdO_xS_y 2,6 eV. Welche Bandlücke für den elektronischen Transport relevant ist, ist jedoch unklar. In jedem Fall steht die beobachtete Zunahme der Bandlücke mit steigendem Sauerstoffgehalt im Sputtergas in guter Übereinstimmung mit der von Gupta et al. ermittelten Bandlückenzunahme [187]. Die Autoren bestimmten Bandlücken von 2,36 eV, 2,54 eV und 3,28 eV für Sauerstoffgehalte von 0 %, 1 % und 3 %.

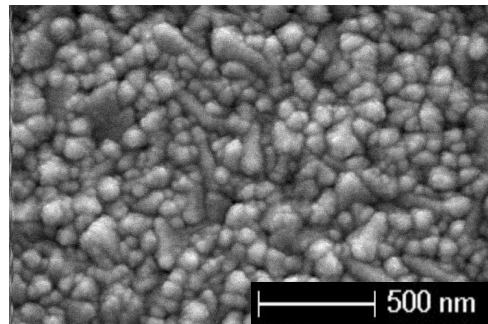
Die XP-Spektren der O1s-, $\text{Cd}3d_{5/2}$ - und S2p-Emissionslinien sowie die Valenzbandspektren der CdS und CdO_xS_y -Proben sind in Abbildung 11.24 dargestellt. Durch die Zugabe von 1 % Sauerstoff sind bereits mehrere Veränderungen gegenüber den CdS-Spektren zu beobachten. Wie zu erwarten war, ist ein deutliches O1s-Signal vorhanden. Dies setzt sich aus zwei Emissionslinien zusammen, die bei Bindungsenergien von ca. 531,5 eV und 529,5 eV liegen. Auch das $\text{Cd}3d_{5/2}$ -Spektrum ändert sich durch die Sauerstoffzugabe. Zusätzlich zu der zum CdS gehörenden Emissionslinie tritt eine zweite kleinere Linie bei etwas höherer Bindungsenergie auf, die zu einer Verbreiterung des Peaks führt. Im Schwefel treten sogar zwei weitere Dubletts zusätzlich zur S2p-Linie des CdS bei 161,7 eV auf. Durch Magnetronsputtern von CdS mit Sauerstoff entsteht daher keine homogene CdO_xS_y -Phase, sondern eine Gemisch aus mehreren Komponenten. Für die Zuordnung der Emissionslinien zu den verschiedenen Bindungszuständen in den Komponenten sollen die O1s und S2p-Linien genauer betrachtet werden, da die chemischen Verschiebungen im Gegensatz zur Cd3d-Linie ausgeprägter sind. Die zusätzlichen S2p-Dubletts liegen im Vergleich zum S^{2-} des CdS bei deutlich höheren Bindungsenergien von 167,1 eV und 168,5 eV. Hierbei handelt es sich um Schwefel in Sulfit (SO_3^{2-}) und Sulfat (SO_4^{2-}) Umgebungen, die im Handbook of Photoelectron Spectroscopy im Bereich von 165,8 eV bis 167,5 eV bzw. 168,5 bis 171,0 eV auftreten [111]. Auch Kephart et al. erhielten für CdO_xS_y in ihren XPS-Messungen S2p-Spektren, die die Überlagerung zweier Dubletts bei 168 eV bis 170 eV zeigten, wobei die Autoren diese allerdings nur SO_4^{2-} zuordneten [207]. Dass in RT-gesputterten CdO_xS_y -Schichten jedoch nicht nur Sulfate, sondern auch Sulfit vorkommen, wurde auch von Soo et al. mit EXAFS-Messungen¹ belegt [206].

Im O1s-Spektrum sind ebenfalls zwei Komponenten vorhanden. Die Hauptlinie liegt mit 531,3 eV im für Sulfat angegebenen Bereich von 531 eV bis 532 eV [111]. Für Sauerstoff in Sulfit-Umgebung (CaSO_3)

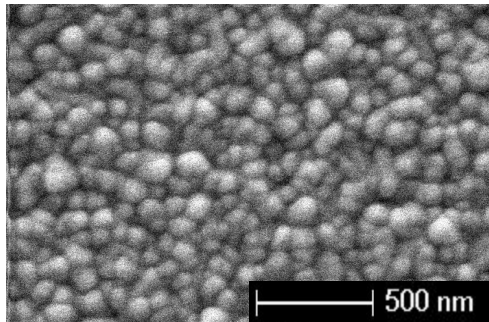
¹ vom engl.: *extended X-ray absorption fine structure*



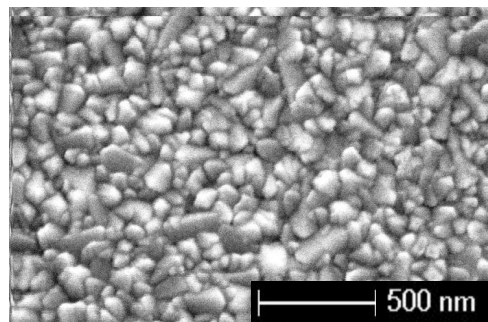
a) 0 % O₂, $d = 183$ nm



b) 1 % O₂, $d = 219$ nm



c) 3 % O₂, $d = 100$ nm



d) 5 % O₂, $d = 86$ nm

Abbildung 11.25.: REM-Aufnahmen von CdO_xS_y-Schichten auf FTO-Substraten mit a) 0 %, b) 1 %, c) 3 % und d) 5 % Sauerstoffanteil im Sputtergas (d -Schichtdicke).

wurde von Siriwardane und Cook in [208] eine O1s-Bindungsenergie von 531,9 eV berichtet. Die zweite Komponente im O1s-Spektrum liegt bei einer Bindungsenergie von 529,6 eV und steht in guter Übereinstimmung mit Sauerstoff in metallischer Umgebung (528 eV bis 531 eV [111]). Die Hauptlinie des O1s-Spektrums wird daher sowohl von Sulfiten als auch von Sulfaten verursacht, wobei die kleine Schulter durch CdO hervorgerufen wird.

Durch die Erhöhung des Sauerstoffgehaltes verändern sich die relativen Intensitäten der verschiedenen Komponenten. Es ist eine Abnahme des CdS-Anteils mit zunehmenden Sauerstoffgehalt zu beobachten, während der Sulfat-Anteil ansteigt. Der Anteil an CdO und Sulfit ändert sich dagegen weniger stark mit dem Sauerstoffgehalt. Die Änderung der Zusammensetzung von reinem CdS zu einer Mischung aus CdS, CdSO₃, CdSO₄ und CdO wird auch durch die Änderung des Cd/(S+O)-Verhältnis deutlich. Dieses verringert sich von 1,29 bei 0 % Sauerstoff, über 0,93 und 0,62 auf 0,28 für 1 %, 3 % bzw. 5 % Sauerstoff im Sputtergas.

Die Verschiebung der Emissionslinien der Probe mit 5 % Sauerstoff um ca. 1 eV zu höheren Bindungsenergien gegenüber den XPS-Messungen der Proben mit geringerem Sauerstoffanteil im Sputtergas ist auf eine Aufladung während der XPS-Messung zurückzuführen. Der Anteil an isolierenden Phasen in der CdO_xS_y-Schicht ist bereits bei 5 % Sauerstoff so hoch, dass die elektrische Leitfähigkeit für die XPS-Messung nicht mehr ausreichend ist.

Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der CdO_xS_y-Proben zeigte, dass die Pufferschichten dicht sind. Wie anhand der Aufnahmen in Abbildung 11.25 zu sehen ist, unterscheiden sich die bei Null bis 3 % Sauerstoffgehalten hergestellten Proben nicht in ihrer Morphologie. Sie zeigen eine sogenannte „blumenkohlartige“ Form. Erst bei einem Sauerstoffgehalt von 5 % ist eine Veränderung der Morphologie zu beobachten. Die Körner sind im Vergleich zu den Proben mit geringeren Sauerstoffge-

halten eckiger. Die Korngrößen der Proben unterscheiden sich jedoch kaum für die unterschiedlichen Sauerstoffgehalte.

11.2.2 SnS-Schichteigenschaften auf CdO_xS_y

Auf die CdO_xS_y -Schichten, die mit unterschiedlichen Sauerstoffgehalten hergestellt wurden, wurde in der PVD-Kammer des DAISY-SOL SnS aufgedampft ($T_{\text{Substrat}} = 175^\circ\text{C}$, $T_{\text{Tiegel}} = 580^\circ\text{C}$, Abstand Substrat-Tiegel 125 mm). Als TCO wurde jedoch nicht wie für die Untersuchung der CdO_xS_y -Eigenschaften FTO, sondern AZO verwendet. Die photoelektronenspektroskopische Untersuchung der SnS-Schichten ist in Abbildung 11.26 gezeigt. Zwischen den SnS-Schichten auf den bei unterschiedlichen Sauerstoffgehalten hergestellten CdO_xS_y sind nur marginal Unterschiede in der Lage der Bindungsenergie erkennbar. Der Abstand zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum der SnS-Schicht beträgt 0,43 eV, 0,33 eV und 0,34 eV auf CdO_xS_y -Schichten mit 1 %, 3 % und 5 % Sauerstoffgehalt im Sputtergas. Auch das Sn/S-Verhältnis von 1,19, 1,18 und 1,20 zeigt keine signifikante Veränderung mit zunehmenden Sauerstoffgehalt der Pufferschicht. Die Verwendung von CdO_xS_y mit unterschiedlichen Sauerstoffgehalten hat somit keinen Einfluss auf die elektronischen und chemischen Eigenschaften der aufwachsenden SnS-Schicht.

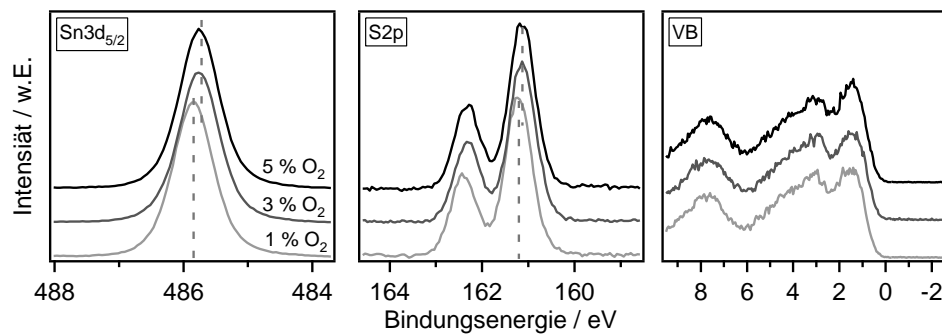


Abbildung 11.26.: Die XP-Detailspektren von SnS-Schichten auf CdO_xS_y -Pufferschichten, die mit unterschiedlichen Sauerstoffgehalten im Sputtergas präpariert wurden, zeigen keine Unterschiede.

Zur Charakterisierung der Morphologie zeigt Abbildung 11.26 REM-Aufnahmen der SnS-Schicht auf den verschiedenen CdO_xS_y -Puffern. Im Vergleich zu der in Abbildung 11.4 gezeigten REM-Aufnahme der SnS-Schicht auf reinem CdS sind zu der SnS-Schicht auf 1 %- CdO_xS_y keine Unterschiede in der Morphologie sichtbar. Die Variation des Sauerstoffgehaltes während der CdO_xS_y -Abscheidung ändert die Morphologie der SnS-Schichten nur leicht. Mit zunehmenden Sauerstoffgehalt scheint sich jedoch die Vorzugsorientierung der SnS-Schichten etwas zu ändern. Die Querschnittsaufnahme im Bild d) veranschaulicht, dass sich die Körner zum Teil über die gesamte Schichtdicke erstrecken, teils aber auch mehrere Körner übereinander liegen. Dies könnte zu einer leichten Verringerung des Serien- und Parallelwiderstand führen.

Das Rauheitsprofil der 3 %- CdO_xS_y | SnS-Probe in Abbildung 11.28 wurde durch einen Linienscan mit dem Profilometer und eine anschließende Aufbereitung des Primärprofils erhalten. Die ebenfalls im Diagramm angegebenen Rauheitsparameter stehen in guter Übereinstimmung mit den erhaltenen Werten für SnS auf CdS. Die Rauheitsspitzen von über 2000 nm sind auch hier auf SnS-Partikel durch den Abscheidungsprozess zurückzuführen.

In Abbildung 11.29 sind die XRD-Messungen einer SnS-Schicht gezeigt, die auf einem CdO_xS_y -Probe mit 3 % Sauerstoff abgeschieden wurde. Die Messung im streifenden Einfall zeigt Reflexe des orthor-

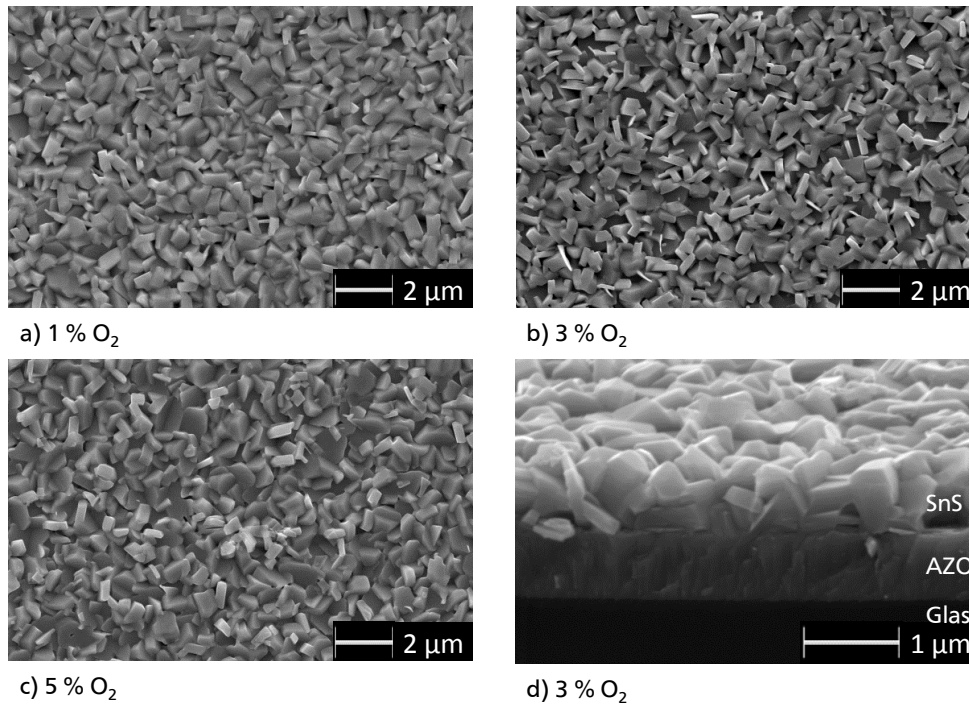


Abbildung 11.27.: a)-c) Aufsicht- und d) Querschnittsaufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop von SnS-Schichten, die auf CdO_xS_y-Puffern abgeschieden wurden. Die CdO_xS_y-Schichten wurden mit verschiedenen Sauerstoffanteilen im Sputtergas präpariert.

hombischen SnS und des AZO-Substrates. Da wie bei den zuvor gezeigten XRD-Messungen auch hier einige Reflexe neben orthorhombischen SnS auch Sn₂S₃ zugeordnet werden können, wurde eine Ramanmessung zur Überprüfung durchgeführt. Das Ramanspektrum ist in Abbildung 11.30 aufgetragen und zeigt ausschließlich Schwingungsmoden des SnS. Insbesondere im Vergleich zu SnS auf CdS sind keine Veränderungen der Intensität zu beobachten (vergleiche Kapitel 11.1.3).

Zur Bestimmung der Textur wurde zudem eine θ -2 θ -Messung an der SnS-Schicht auf 3%-CdO_xS_y durchgeführt. Im Röntgendiffraktogramm in Abbildung 11.29 ist ein starker (040)-Reflex des orthorhombischen SnS zu beobachten, während bei der SnS-Schicht auf reinem CdS der (111)-Reflex am intensivsten war. Im Vergleich zum Wachstum auf Au oder SnS₂ (Kapitel 10.1.2 und 11.3.2) sind der (040)-Reflex zusammen mit dem (080) jedoch nicht die einzigen auftretende Reflexe des orthorhombischen SnS. Die Texturkoeffizienten, die in Abbildung 11.31 für jedes (hkl) angegeben sind,

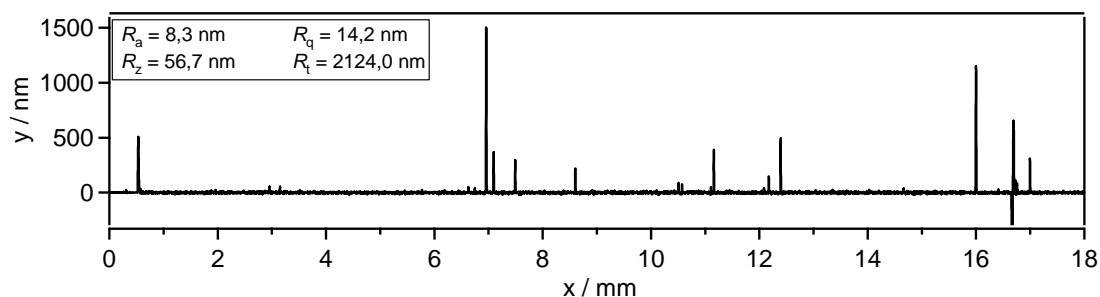


Abbildung 11.28.: Rauheitsprofil und -parameter einer SnS-Schicht auf einer CdO_xS_y-Schicht, welche mit 3 % Sauerstoff im Sputtergas hergestellt wurde.

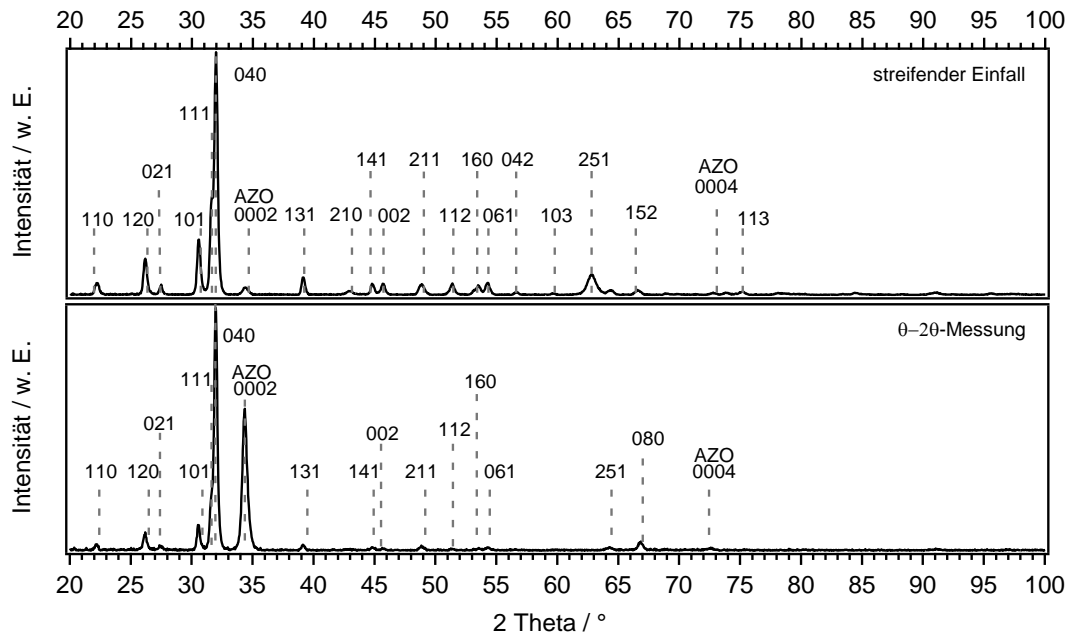


Abbildung 11.29.: Röntgendiffraktogramme einer θ -2 θ -Messung und einer Messung unter streifendem Einfall von SnS auf einer CdO_xS_y -Schicht, die mit 3 % O_2 im Sputtergas hergestellt wurde. Die Indizierung der Reflexe erfolgte mit den Powder Diffraction Files 33-1375 für SnS und 79-208 für ZnO.

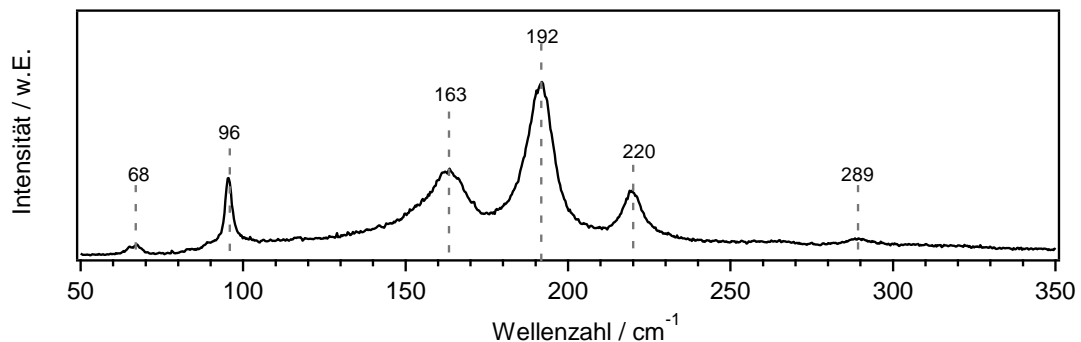


Abbildung 11.30.: Das Ramanspektrum einer SnS-Schicht auf einem $\text{AZO}|\text{CdO}_x\text{S}_y$ (3 % O_2)-Substrat zeigt ausschließlich Schwingungsmoden, die dem SnS zuzuordnen sind.

zeigen aber, dass eine Vorzugsorientierung in $[010]$ -Richtung vorliegt. Aufgrund der REM-Bilder der SnS-Schichten auf den CdS- und CdO_xS_y -Schichten und den XRD-Messungen der $\text{CdS}|\text{SnS}$ und $\text{CdO}_x\text{S}_y(3\%)|\text{SnS}$ -Probe kann vermutet werden, dass mit zunehmenden Sauerstoffgehalt beim Sputtern der CdS-Schichten das SnS-Wachstum bevorzugt in $\langle 010 \rangle$ -Richtung stattfindet. Zur Verifizierung dieser Vermutung müssten jedoch weitere XRD-Untersuchungen durchgeführt werden. Wie von Albers et al. und Vidal et al. beschrieben wurde, ist die Mobilität in b-Richtung geringer, so dass die beobachtete Vorzugsorientierung für die Kurzschlussstromdichte der Solarzelle von Nachteil sein könnte [51, 49].

11.2.3 Die Bandanpassung $\text{CdO}_x\text{S}_y|\text{SnS}$

Für die Grenzflächenanalyse wurde eine CdO_xS_y -Schicht mit 3 % Sauerstoff hergestellt. Ein höherer Sauerstoffanteil kam für dieses Experiment nicht in Frage, da die in Abschnitt 11.2.1 beobachtete

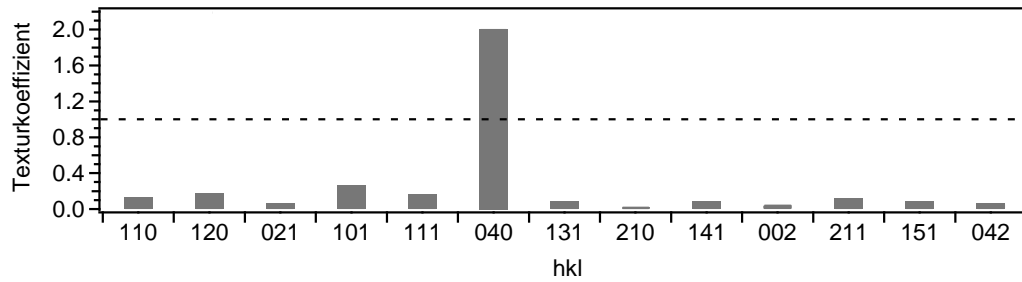


Abbildung 11.31.: Texturkoeffizienten für verschiedene (hkl) einer SnS-Schicht auf einem CdO_xS_y -Puffer, der bei 3 % Sauerstoffgehalt im Sputtergas hergestellt wurde. Ein Wert von 1 entspricht einer statistischen Verteilung und ein Wert von 13 einer Textur.

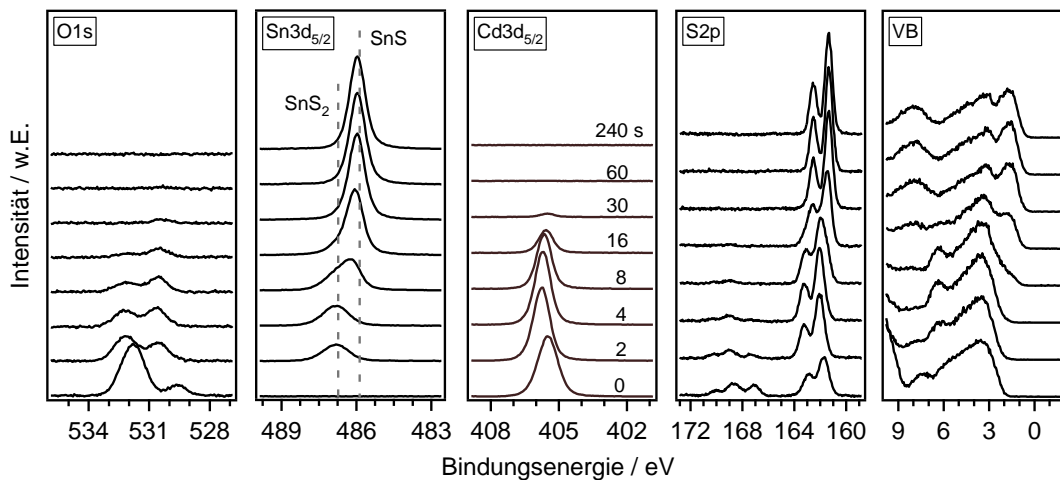


Abbildung 11.32.: XP-Detailspektren der O1s-, $\text{Sn3d}_{5/2}$ -, $\text{Cd3d}_{5/2}$ - und S2p-Emissionslinien sowie der Valenzbandspektren bei der schrittweisen Abscheidung von SnS auf CdO_xS_y . Die Depositionszeiten sind im Graphen der $\text{Cd3d}_{5/2}$ -Emissionslinie angegeben

Aufladung der CdO_xS_y -Schicht während der XPS-Messung die Auswertung und Interpretation der Daten sehr erschweren würde. Die SnS-Schicht wurde bei einer Tiegeltemperatur von 580 °C und einer Substrattemperatur von 175 °C schrittweise abgeschieden. Abbildung 11.32 zeigt die Detailspektren für die einzelnen Depositionsschritte.

Nach dem ersten Bedampfungsschritt ist eine Verschiebung aller Substratmissionslinien zu höherer Bindungsenergie zu beobachten. Dies wird auf die Substrattemperatur während der SnS-Deposition zurückgeführt. Alexander Benes, der ebenfalls die Auswirkung eines Heizschrittes auf die CdO_xS_y -Schicht untersuchte, stellte ebenfalls diese Verschiebung fest [186]. Zudem beobachtete er auch eine Abnahme der Intensität des Sulfits und eine Zunahme des CdO, wie sie auch hier auftreten. Die Veränderungen beim ersten Bedampfungsschritt sind demzufolge nur auf die Temperatureinwirkung und nicht auf andere Effekte während der SnS-Abscheidung zurückzuführen. Die nicht lineare Dämpfung der $\text{Cd3d}_{5/2}$ -Emissionslinie während der ersten beiden Depositionsschritte ist auch in Abbildung 11.33 a) erkennbar. Bei der weiteren SnS-Abscheidung liegt dann eine lineare Abhängigkeit vor, so dass ein Lagenwachstum nach Frank-van-der-Merwe angenommen werden kann. Aufgrund der Zunahme der Cd-Intensität beim zweiten Depositionsschritt kann die Schichtdickenberechnung nach Gleichung (5.6) jedoch keine exakten Schichtdicken liefern.

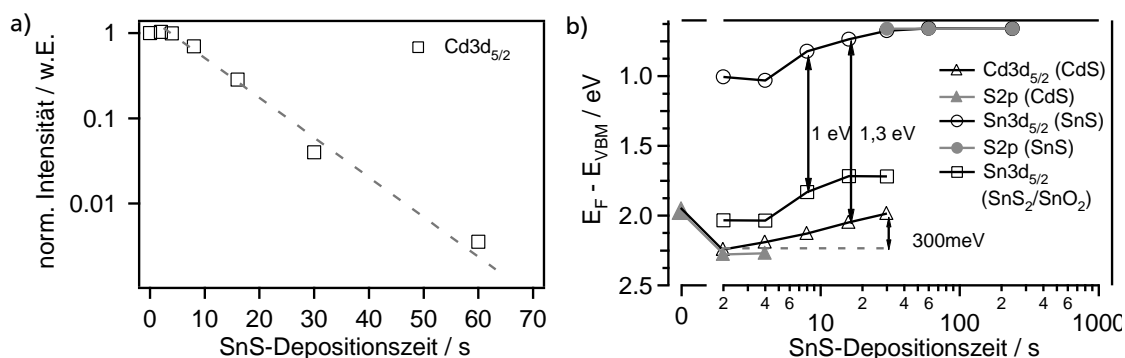
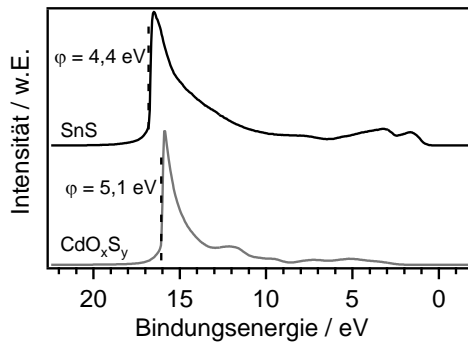


Abbildung 11.33.: a) Normierte Intensität I/I_0 der $Cd3d_{5/2}$ -Emissionslinie über der SnS-Depositionszeit beim Grenzflächenexperiment $CdO_xS_y|SnS$. b) Entwicklung der Bindungsenergien bei fortschreitender Deposition des SnS auf einer CdO_xS_y -Pufferschicht.

Zunächst sollen die $Sn3d_{5/2}$ -Spektren näher betrachtet werden. Nach dem ersten Beschichtungsschritt tritt eine Emissionslinie bei 486,8 eV auf, deren Intensität durch den zweiten Beschichtungsschritt zunimmt. Beim nächstfolgenden Spektrum ist eine starke Verbreiterung der Linie zu beobachten, die auf das Auftreten einer zweiten Emissionslinie bei geringerer Bindungsenergie von 486,0 eV zurückzuführen ist. Mit den folgenden Abscheidungsschritten erhöht sich nur noch die Intensität dieser zweiten Sn-Komponente, während die bei höherer Bindungsenergie wieder verschwindet. Damit ist die $Sn3d_{5/2}$ -Emissionslinie bei geringerer Bindungsenergie SnS zuzuordnen. Bei der energetisch höher gelegenen Linie kann unter Berücksichtigung des Grenzflächenexperimentes $CdS|SnS$ die Zuordnung zu SnS_2 vermutet werden. Bei der Grenzfläche $AZO|SnS$ konnte diese Information mit der $S2p$ -Linie bestätigt werden, die ebenfalls aus zwei Komponenten bestand. Dies erschwerte sich bereits bei der $CdS|SnS$ -Grenzfläche, da beide Verbindungen aus Schwefel bestehen. Im Falle der hier diskutierten $CdO_xS_y|SnS$ -Grenzfläche wird dies nochmal komplizierter, da, wie in Kapitel 11.2.1 beschrieben, neben CdS auch noch Cadmiumsulfat und Cadmiumsulfid vorhanden sind. Selbst die Unterscheidung der $S2p$ -Linie des SnS und CdO_xS_y ist gegenüber den Grenzflächen mit CdS deutlich schwieriger. Allerdings besteht auch die Möglichkeit, dass sich aufgrund des Vorhandenseins von Sauerstoff SnO_2 anstelle von SnS_2 bildet. Hierauf könnte auch die Veränderung des Intensitätsverhältnisses der beiden $O1s$ -Komponenten hindeuten. Die $O1s$ -Linie für SnO_2 würde je nach Dotierung im Bereich von 530 eV bis 531 eV liegen und passt zur Bindungsenergie der niederenergetischen Komponente bei 530,5 eV. Um entscheiden zu können, ob SnO_2 oder SnS_2 gebildet wird, könnten theoretisch die Valenzbandspektren herangezogen werden. Da sich jedoch das Valenzbandspektrum beim ersten Bedampfungsschritt schon allein durch die Temperatur während der Abscheidung verändert hat, ist es nicht möglich, belastbare Informationen durch ein Differenzspektrum zu erhalten. Auch die gemessenen Sn-MNN Augerlinien ermöglichten keine Unterscheidung zwischen SnO_2 und SnS_2 .

Zur Ermittlung der Bindungsenergien der $Sn3d_{5/2}$ - und $S2p$ -Emissionslinien wurden mathematische Anpassungen durchgeführt. Die Spektren sind im Anhang dargestellt. Mit den Bindungsenergien kann die Verschiebung der Emissionslinien in Abhängigkeit der Depositionszeit, wie in Abbildung 11.33 b) gezeigt ist, aufgetragen werden. Nach der bereits beschriebenen anfänglichen Verschiebung der Substratmissionslinien zu höheren Bindungsenergien, erfolgt eine parallele Verschiebung der $Cd3d_{5/2}$ - und $Sn3d_{5/2}$ -Linien um 180 meV zu niedrigeren Bindungsenergien. Dies weist auf eine Bandverbiegung im Substrat, also im CdO_xS_y , hin. Im SnS findet hingegen keine Bandverbiegung statt. Die Valenzbanddiskontinuität zwischen CdO_xS_y und SnS_2 bzw. SnO_2 ist mit 0,3 eV sehr gering. Zwischen

a)



b)

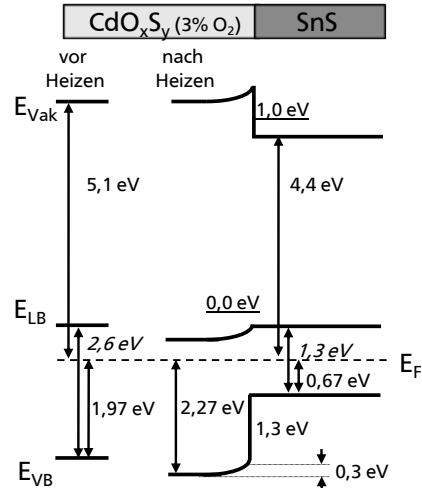


Abbildung 11.34.: a) UP-Spektren des CdO_xS_y -Substrats und der SnS-Schicht nach dem letzten Depositionsschritt beim Grenzflächenexperiment $\text{CdO}_x\text{S}_y|\text{SnS}$. b) Bandanpassung an der Grenzfläche $\text{CdO}_x\text{S}_y(3\% \text{ O}_2)|\text{SnS}$ ohne Berücksichtigung der Grenzflächenphase. Die Veränderung der CdO_xS_y -Schicht durch die Substrattemperatur beim ersten Depositionsschritt ist gezeigt. Gemessene Werte sind normal, Literaturwerte kursiv gedruckt und berechnete Werte unterstrichen.

SnS_2 bzw. SnO_2 und SnS befindet sich dagegen ein Offset von 1 eV. Aus den UP-Spektren in Abbildung 11.34 a) wurden die Austrittsarbeiten von CdO_xS_y und SnS zu 5,1 eV und 4,4 eV bestimmt. Die Austrittsarbeit des CdO_xS_y ist dabei vergleichbar mit der Austrittsarbeit gesputterter CdS-Schichten von 4,9 eV- 5,0 eV (vergleiche Kapitel 11.1.3).

Mit diesen Werten kann nun das Banddiagramm gezeichnet werden. Da nicht abschließend geklärt werden konnte, ob die sich bildende Grenzflächenphase SnS_2 oder SnO_2 ist, wurde sie im Banddiagramm in Abbildung 11.34 b) nicht berücksichtigt. Der Valenzbandoffset von 1,3 eV zwischen SnS und CdO_xS_y sollte effektiv als Barriere für die im SnS erzeugten Löcher wirken. Die Bandlücke des CdO_xS_y wurde mit dem aus der Transmissionsmessung bestimmten Minimum von 2,6 eV eingezeichnet. Es ist jedoch nicht klar, ob diese für den elektrischen Transport Relevanz hat. Mit dieser Bandlücke ergibt sich für die Leitungsbanddiskontinuität ein Wert von 0 eV zwischen CdO_xS_y und SnS. Im Gegensatz zu der Bandanpassung $\text{CdS}|\text{SnS}$ sollte hierdurch eine höhere Leerlaufspannung möglich sein. Dies konnte experimentell jedoch nicht bestätigt werden, insbesondere da der Serienwiderstand der CdO_xS_y -Schicht zu hoch war. Im Gegensatz zur Verwendung einer reinen CdS-Schicht, bei der eine Leerlaufspannung von fast 200 meV erreicht wurde, konnte mit einer 3 %-CdOS-Schicht lediglich eine Leerlaufspannung von 100 meV erzielt werden (vergleiche Abschnitt 11.2.4).

11.2.4 Solarzellen

Für die Fertigung der SnS-Dünnschichtsolarzellen wurden 75 nm dicke CdO_xS_y -Pufferschichten mit 1 %, 3 % und 5 % Sauerstoff im Sputtergas auf AZO-Substraten der *Schott AG* präpariert. Die Proben wurden nach der SnS-Abscheidung mit Goldrückkontakten mit aktiven Zellflächen von 1×1 mm sowie 2×2 mm versehen. Die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien der besten Solarzelle jeder Probe sind in Abbildung 11.35 gezeigt. Die mittleren Kennwerte der Solarzellen sind in Tabelle 11.3 aufgelistet.

Mit zunehmenden Sauerstoffgehalt bei der Herstellung der CdO_xS_y -Schicht ist eine drastische Verschlechterung des Serienwiderstandes zu beobachten. Während die 1 mm^2 Solarzellen mit 1%-

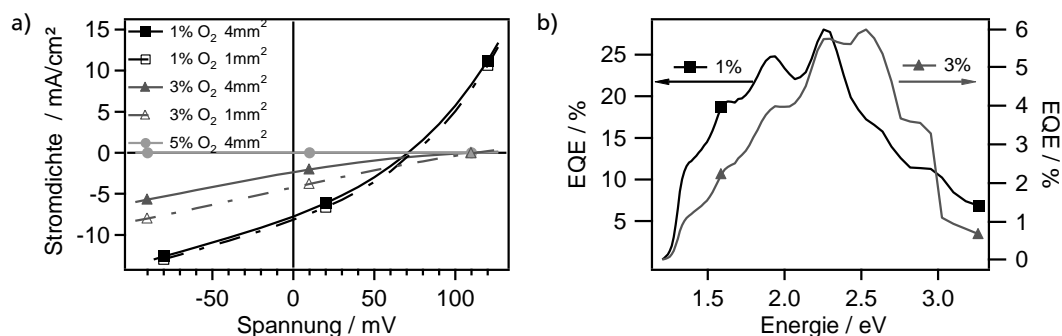


Abbildung 11.35.: Strom-Spannungs-Kennlinien und externe Quanteneffizienz der SnS-Solarzellen (AZO|CdO_xS_y|SnS|Au) mit 75 nm dicker CdO_xS_y Pufferschicht.

Tabelle 11.3.: Mittlere Kennwerte von SnS-Solarzellen mit CdO_xS_y-Puffer. Variiert wurde der Sauerstoffgehalt im Sputtergas während der CdO_xS_y-Herstellung sowie die aktive Zellfläche der Solarzelle

O ₂ -Gehalt	Zellgröße [mm ²]	η [%]	FF [%]	j_{sc} [mA/cm ²]	U_{OC} [mV]	R_s [Ω cm ²]	R_p [Ω cm ²]
1 %	1	0,19 ± 0,01	30,9 ± 0,4	7,9 ± 0,5	77 ± 3	6,5 ± 0,3	13 ± 5
	4	0,18 ± 0,02	30,8 ± 0,4	7,3 ± 0,5	78 ± 5	7,5 ± 0,3	20 ± 4
3 %	1	0,07 ± 0,03	20,1 ± 1,6	3,1 ± 0,9	110 ± 3	63,0 ± 24,4	25 ± 8
	4	0,04 ± 0,01	17,0 ± 1,1	1,8 ± 0,5	111 ± 3	149,5 ± 71,9	40 ± 10
5 %	1	0 ± 0	22,7 ± 7,6	0 ± 0	20 ± 5	4975,7 ± 1786,1	4820 ± 1847
	4	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	11019 ± 0	15 ± 0

CdO_xS_y einen geringen Serienwiderstand von 6,5 Ω cm² aufweist, verzehnfacht sich dieser Wert auf 63 Ω cm², wenn der Sauerstoffgehalt auf 3 % erhöht wird. Eine weitere Erhöhung des Sauerstoffgehaltes auf 5 % lässt den Serienwiderstand sogar auf weit über 100 Ω cm² ansteigen. Diese Verschlechterung des Serienwiderstandes wirkt sich insbesondere negativ auf die Kurzschlussstromdichte aus, die beim Erhöhen des Sauerstoffgehaltes von 1 % auf 3 % von fast 8 mA/cm² auf 3 mA/cm² verringert wird. Bei 5 % Sauerstoff wird die Kurzschlussstromdichte schließlich Null. Dementsprechend ist eine Abnahme des Wirkungsgrads von 0,19 % auf 0,07 % und 0 % bei der Erhöhung des Sauerstoffgehaltes zu beobachten.

Für die Leerlaufspannung ist zunächst ein umgekehrter Trend sichtbar. Die Leerlaufspannung steigt von 77 mV auf 110 mV bei Erhöhung der Sauerstoffgehaltes von 1 % auf 3 %. Bei 5 % ist jedoch auf Grund des sehr hohen Serienwiderstandes nur noch eine Spannung von 20 mV vorhanden. Die maximal Leerlaufspannung von 110 mV ist im Vergleich zu den Solarzellen mit CdS-Puffer um ca. 40 % verringert. Obwohl die Bandanpassung auf eine bessere Leerlaufspannung als bei den CdS|SnS-Solarzellen hoffen ließ, konnte dies experimentell nicht bestätigt werden. Zum Teil ist dies auf den sehr hohen Serienwiderstand zurückzuführen. Möglicherweise ist auch die Defektdichte an der Grenzfläche höher, wenn beim Sputtern des Puffers Sauerstoff hinzugegeben wird. Auch das Phasengemisch anstelle einer homogenen Phase könnte durch eine hohe Zahl an Grenzflächen einen negativen Einfluss auf die Solarzelle haben.

Die externe Quanteneffizienz der Solarzellen mit 1 % und 3 % CdO_xS_y sind in Abbildung 11.35 gezeigt. Die Auftragung mit getrennten Achsen ermöglicht gleichzeitig einen Vergleich des genauen EQE-Verlaufs wie in einer normierten Darstellung, ohne die Information über die absoluten Quanteneffizienzen zu verlieren. Es sind deutliche Unterschiede im Verlauf der EQE erkennbar. Für die

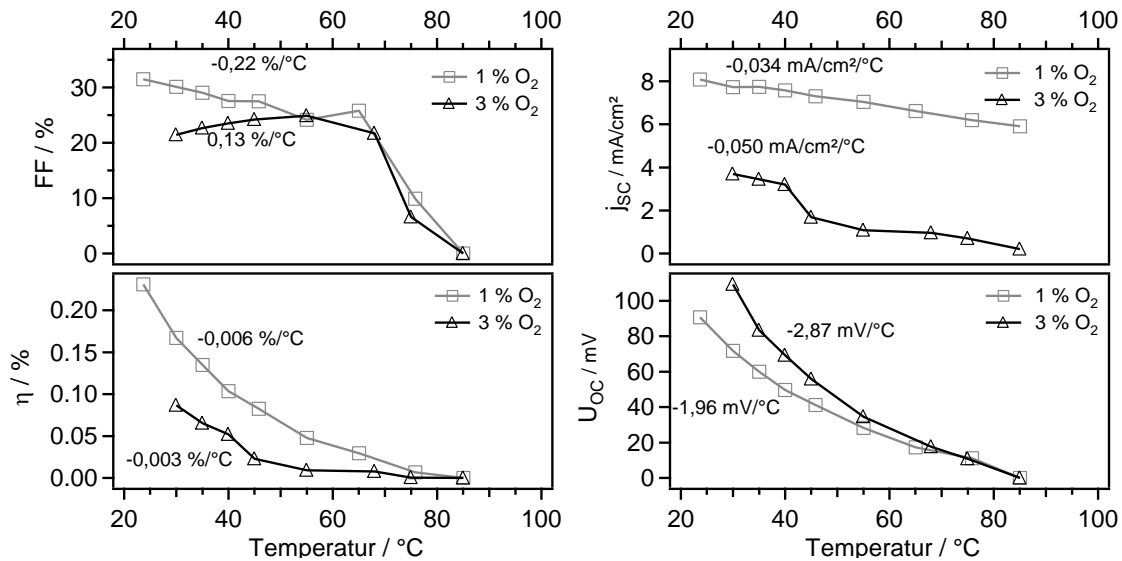


Abbildung 11.36.: Temperaturabhängigkeit der Kennwerte η , FF , U_{oc} , j_{sc} von $AZO|CdO_xS_y|SnS|Au$ -Solarzellen, deren Pufferschicht mit 1 % bzw 3 % Sauerstoff im Sputtergas hergestellt wurde.

Solarzelle mit 1 % Sauerstoff im Sputtergas ist für Photonenenergien größer 1,3 eV zunächst ein starker Anstieg der EQE bis 1,7 eV und eine weitere, schwächere Zunahme bis 2,4 eV zu beobachten. Oberhalb von 2,4 eV fällt die EQE vergleichbar zu SnS -Solarzellen mit reinem CdS -Puffer in Kapitel 11.1.4 stark ab. Bei der Solarzelle mit 3 % Sauerstoff ist die Zunahme der EQE ab 1,3 eV nicht so stark wie bei der 1 % Probe. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die vermutete Zunahme der (040)-Orientierung der SnS -Schicht mit steigendem Sauerstoffanteil. Die Mobilität der Ladungsträger senkrecht zur SnS -Schicht verringert sich hierdurch, so dass die nah am Rückkontakt erzeugten Elektron-Loch-Paare nicht zum p-n-Kontakt gelangen können. Dafür ist ein nahezu linearer Anstieg bis etwa 2,6 eV zu verzeichnen. Dann jedoch fällt auch hier die EQE stark ab. Die Verschiebung dieser Grenze von 2,4 eV auf fast 2,6 eV ist auf die vergrößerte Bandlücke bei Erhöhung des Sauerstoffgehaltes im CdO_xS_y zurückzuführen.

Bei der Betrachtung der absoluten EQE -Werte wird deutlich, dass die Abnahme der Kurzschlussstromdichte durch eine Verringerung der EQE im gesamten Wellenlängenbereich verursacht wird. Im Gegensatz zu den SnS -Solarzellen mit CdO_xS_y -Puffern wird bei $CdTe$ -Solarzellen hingegen mit zunehmenden Sauerstoffgehalt eine Verbesserung der Kurzschlussstromdichte beobachtet [187, 207]. Der gegenteilige Effekt, der bei den SnS -Solarzellen beobachtet wurde, könnte auf die nicht eingesetzte Aktivierung zurückzuführen sein. Die CdO_xS_y -Schichten weisen Messungen von Gupta et al. zufolge nach der Deposition hohe elektrische Widerstände auf [187]. Möglicherweise werden erst durch den Aktivierungsschritt die Veränderungen, die sich positiv auf die Solarzellenfunktion auswirken, herbeigeführt. Wie in Kapitel 11.1.4 gezeigt wurde, bewirkt die Aktivierung von $CdS|SnS$ -Solarzellen jedoch keine Verbesserung der Kennwerte, so dass es unwahrscheinlich ist, dass dies bei $CdO_xS_y|SnS$ -Solarzellen der Fall ist.

Abbildung 11.36 zeigt die aus temperaturabhängigen Strom-Spannungs-Messungen extrahierten Kennwerte der SnS -Solarzellen mit 1 %- CdO_xS_y und 3 %- CdO_xS_y -Pufferschicht. Im Gegensatz zu den Solarzellen mit CdS -Puffer ist hier ein stärkere Abnahme der Kurzschlussstromdichte zu beobachten. Auffällig ist insbesondere der Sprung zwischen 40 °C und 45 °C bei der Solarzelle mit der 3 %- CdO_xS_y -Schicht. Es ist daher zu vermuten, dass durch die CdO_xS_y -Schicht Defekte entstehen, die thermisch

aktiviert werden. Aus der Extrapolation der linearen Anpassung der Leerlaufspannung über der Temperatur zu 0 K wurde für die Solarzelle mit 1 % O₂ zu $E_A = 0,7 \text{ V} \pm 0,1 \text{ V}$ bestimmt. Für die Solarzelle mit 3 % O₂ wurde dagegen ein Wert von $1,0 \text{ V} \pm 0,1 \text{ V}$ erhalten. Die Werte sind niedriger als die Bandlücke jedoch besser als bei AZO|SnS|Au-Solarzellen bei denen ein Wert von $0,5 \text{ V} \pm 0,1 \text{ V}$ erhalten wurde. Dementsprechend kann entweder von einer Reduktion der Grenzflächendefekte oder einer weniger kritischen Lage der Defekte bei Verwendung der CdO_xS_y-Schicht ausgegangen werden.

11.2.5 Zusammenfassung

Die angestrebte Erhöhung der Kurzschlussstromdichte durch den Einsatz von CdO_xS_y anstelle der CdS-Pufferschicht konnte nicht erreicht werden. Zwar vergrößerte sich die Bandlücke durch Erhöhung des Sauerstoffanteils im Sputtergas, wodurch die externe Quanteneffizienz bis zu einer Energie von 2,6 eV bei höheren Werten blieb, jedoch verringerte sich die Sammlung der photogenerierten Ladungsträger insgesamt. Dies ist einerseits durch den ansteigenden Serienwiderstand der CdO_xS_y-Schicht bedingt. Da offenbar mit zunehmenden Sauerstoffgehalt auch die (040)-Textur zunimmt, könnte auch die niedrigere Beweglichkeit der Minoritätsladungsträger die Leitfähigkeit im SnS negativ beeinflussen. Die Bandanpassung CdO_xS_y|SnS zeigte einen vielversprechenden Verlauf. Insbesondere die Leitungsbanddiskontinuität, die nun anstelle eines Cliffs wie beim Kontakt CdS|SnS einen Spike aufweist, ließ auf eine bessere Leerlaufspannung hoffen. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Bandlücke nur abgeschätzt wurde und es nicht klar ist, ob diese für den elektronischen Ladungsträgertransport Relevanz hat. Wie mit den temperaturabhängigen Strom-Spannungs-Messungen gezeigt werden konnte, sind zudem Defekte an der Grenzfläche AZO|CdO_xS_y und/oder CdO_xS_y|SnS vorhanden, die zu einer Reduktion der Leerlaufspannung führen. Zusätzlich wirkt sich auch der zunehmende Serienwiderstand mit steigendem Sauerstoffanteil in der CdO_xS_y-Schicht negativ auf die Leerlaufspannung aus. Um diesen Effekt zu minimieren, müssen deutlich geringere CdO_xS_y-Schichtdicken als die hier verwendeten 75 nm eingesetzt werden.

11.3 Zinndisulfid (SnS₂)

Zinndisulfid (SnS₂) ist ein IV-VI-Halbleiter mit einer indirekten Bandlücke von 2,07 eV- 2,4 eV und einer direkten Bandlücke von 2,88 eV [80, 118, 120, 121]. Aufgrund dieser Bandlücke und der Tatsache, dass es aus den gleichen Elementen wie SnS besteht, ist SnS₂ als Pufferschicht für SnS-Solarzellen von Interesse. Hinzu kommt, dass in den zuvor besprochenen Bandanpassungen häufig die Bildung von SnS₂ an der Grenzfläche von SnS zu anderen Materialien beobachtet wurde. Bei der direkten Verwendung von SnS₂ als Pufferschicht könnte eine zusätzliche Grenzflächenphase vermieden werden und so möglicherweise zur Bildung einer defektärmeren Grenzfläche zwischen Pufferschicht und SnS führen.

Die bisher einzige SnS-Solarzelle mit SnS₂-Pufferschicht wurde von Sánchez-Juárez et al. mit der Bauelementstruktur SnO₂:Sb|SnS₂|SnS|Al hergestellt [80]. Die erhaltene Spannung von 350 mV ist verglichen mit anderen SnS-Solarzellen recht gut (vergleiche Tabelle 4.3 in Kapitel 4.2). Die Kurzschlussstromdichte betrug jedoch lediglich 1,5 mA/cm² und der Füllfaktor 25 %. Die geringe Kurzschlussstromdichte könnte auf eine zu hohe Dicke der SnS₂-Schicht von 150 nm zurückzuführen sein. Wie bei der Untersuchung verschiedener CdS-Schichtdicken in SnS-Solarzellen in Kapitel 11.1.4 beschrieben wurde, betrug bei einer 200 nm dicken CdS-Schicht die Kurzschlussstromdichte lediglich 2,7 mA/cm². Durch die Reduktion der CdS-Schichtdicke auf 50 nm wurde dieser Wert jedoch auf

8,9 mA/cm² erhöht. Eine Optimierung der SnS₂-Pufferschichtdicke könnte daher für eine deutliche Verbesserung der Effizienz sorgen.

Trotz dieser recht viel versprechenden Ergebnisse hinsichtlich der Leerlaufspannung gibt es bisher keine weiteren Veröffentlichungen zu dieser Thematik. Um die Eignung des SnS₂ als Pufferschicht besser einschätzen zu können, wurde in dieser Arbeit daher die Bandanpassung SnS₂|SnS und die Wachstumseigenschaften des SnS auf SnS₂ untersucht. Da SnS₂ nicht über thermisches Verdampfen der Verbindung hergestellt werden kann (vgl. auch Kapitel 4.1, [8, 209]), wurden die Experimente in dieser Arbeit mit einem hoch n-dotiertem SnS₂-Einkristall² durchgeführt. In Abschnitt 11.3.1 wird zunächst der SnS₂-Kristall charakterisiert, bevor anschließend in Abschnitt 11.3.2 die Eigenschaften der SnS-Schicht auf dem Einkristall beschrieben werden. Vervollständigt wird das Kapitel in Abschnitt 11.3.3 durch die Bandanpassung SnS₂|SnS. Solarzellen wurden aufgrund der Verwendung des SnS₂-Einkristalls nicht hergestellt.

11.3.1 SnS₂-Schichteigenschaften

Zur qualitativen und quantitativen Charakterisierung des SnS₂-Einkristalls mittels Photoelektronenspektroskopie ist eine adsorbatfreie Oberfläche vorteilhaft. Aus diesem Grund wurde der Einkristall mit Hilfe eines Klebestreifens an Luft gespalten. Die SnS₂-Schicht wurde mit der Spaltseite nach oben auf dem Probenhalter fixiert und unmittelbar danach zur photoelektronenspektroskopischen Untersuchung in das DAISY-SOL eingeschleust. Abbildung 11.37 zeigt zunächst das XP-Übersichtsspektrum. Neben den Schwefel- und Zinn-Emissionslinien ist eine geringe Intensität der C1s-Emissionslinie sichtbar. Dies ist auf den Spaltvorgang des Einkristalls zurückzuführen, der nicht im Vakuum sondern an Luft durchgeführt wurde. Durch eine weitere Verkürzung der Zeit zwischen Spalten und Einschleusen konnte beim Grenzflächenexperiment, das in Abschnitt 11.3.3 beschrieben wird, die Adsorption von Kohlenwasserstoffadsorbaten gänzlich vermieden werden. Außer Schwefel, Zinn und Kohlenstoff wurden keine zusätzlichen Elemente gefunden.

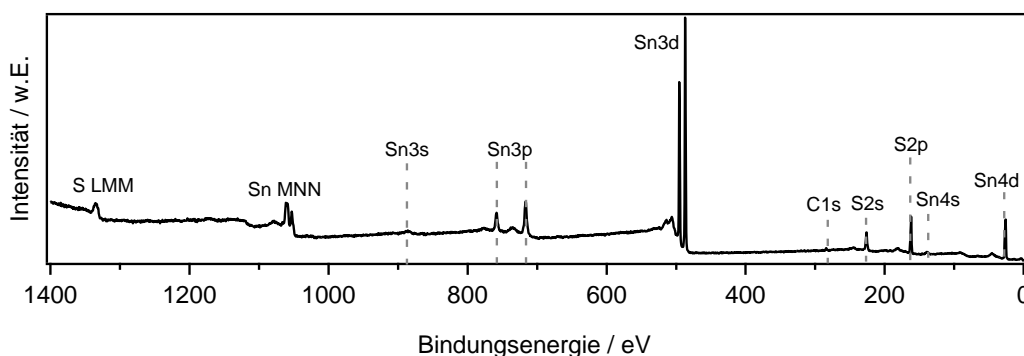


Abbildung 11.37.: XP-Übersichtsspektrum des SnS₂-Einkristalls. Neben den Emissionslinien des Zinns und Schwefels ist zudem ein geringes Kohlenstoffsignal sichtbar.

Die Detailspektren der intensivsten Emissionslinien dieser Elemente und des Valenzbandmaximums zeigt Abbildung 11.38. Der Abstand zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum liegt bei 2,15 eV. Unter Berücksichtigung der Bandlücke von einkristallinem SnS₂ von ca. 2,1 eV [121] ist der vorliegende SnS₂ Einkristall demnach hoch n-dotiert. Die Bindungsenergien der Sn3d_{5/2}- und S2p-Emissionslinien von 487,0 eV und 162,0 eV stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den Werten

² Zur Verfügung gestellt von B. Parkinson (Department of Chemistry, University of Wyoming).

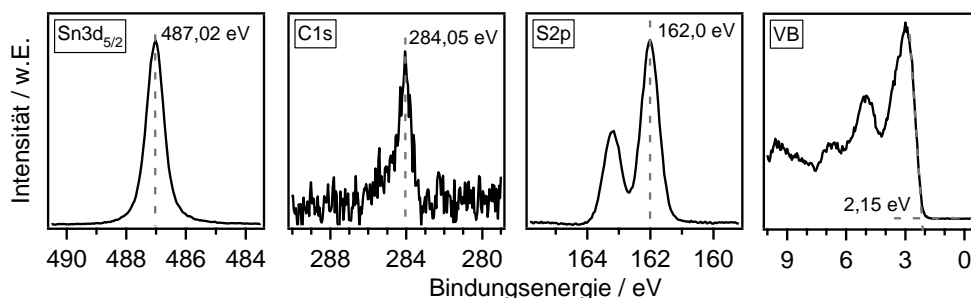


Abbildung 11.38.: XP-Detailspektren des SnS_2 -Einkristalls

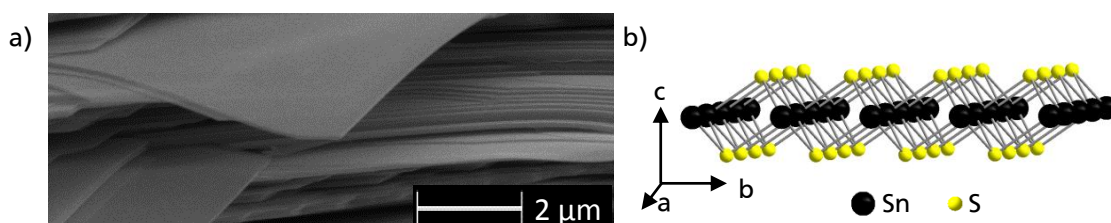


Abbildung 11.39.: a) REM-Querschnittsaufnahme des SnS_2 -Einkristalls sowie b) Darstellung einer SnS_2 -Lage

von Jaegermann et al. (486,9 eV und 162,0 eV) [149]. Aus den integralen Intensitäten der $\text{S}2p$ - und $\text{Sn}3d_{5/2}$ -Emissionslinie wurde ein Sn/S -Verhältnis von 0,66 berechnet. Dieser Wert ist deutlich höher als der bei einer stöchiometrischen SnS_2 -Verbindung zu erwartender Wert von 0,5. Da sowohl für SnS als auch CdS und In_2S_3 mit den XPS-Messungen in dieser Arbeit keine rein stöchiometrischen Verhältnisse erhalten wurden, dafür aber beispielsweise mit EDX für SnS , scheint auch dieser Unterschied in den verwendeten atomaren Empfindlichkeitsfaktoren begründet zu sein.

In Abbildung 11.39 a) ist eine rasterelektronenmikroskopische Querschnittsaufnahme des SnS_2 -Kristalls gezeigt. In dieser ist die Lagenstruktur des SnS_2 besonders deutlich zu erkennen. SnS_2 wird daher, so wie einige weitere Metall-Chalkogenide, als Schichtgitterverbindung bezeichnet. In Abbildung 11.39 b) ist die sich in c-Richtung wiederholende Lage schematisch gezeigt.

11.3.2 SnS -Schichteigenschaften auf SnS_2

Das SnS wurde in der PVD-Kammer des DAISY-SOLs auf den gespaltenen SnS_2 -Kristall aufgedampft ($T_{\text{Substrat}} = 175^\circ\text{C}$, $T_{\text{Tiegel}} = 580^\circ\text{C}$, Abstand Substrat-Tiegel 125 mm). Die anschließende Charakterisierung der SnS -Schicht erfolgte durch XPS-, XRD-, REM- sowie Raman-Messungen.

Die XP-Spektren in Abbildung 11.40 zeigen, dass die SnS -Schicht mit einem Abstand zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum von 0,36 eV leicht p-dotiert ist. Das Sn/S -Verhältnis, das aus den integralen Intensitäten berechnet wurde, beträgt 1,29 und ist damit vergleichbar mit den Werten von SnS -Schichten auf anderen Substraten (vergleiche auch Kapitel 9.2).

Abbildung 11.41 zeigt die Rasterelektronenmikroskopiebilder der SnS -Schicht auf SnS_2 . Die SnS -Körner in der Aufsicht konnten vergleichsweise schlecht aufgelöst werden. Dies ist auf die überwiegend sehr glatte Oberfläche des SnS zurückzuführen, die in der Querschnittsaufnahme besonders deutlich zu erkennen ist. An einigen Stellen sind trotzdem herausragende plättchenförmige SnS -Körner zu beobachten. Diese verlaufen in Form von Linien über weite Abschnitte der Probe.

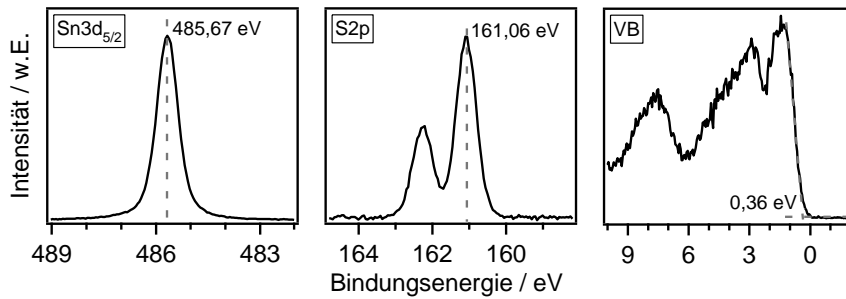


Abbildung 11.40.: XP-Detailspektren der auf einem SnS_2 -Einkristall aufgewachsenen SnS-Schicht

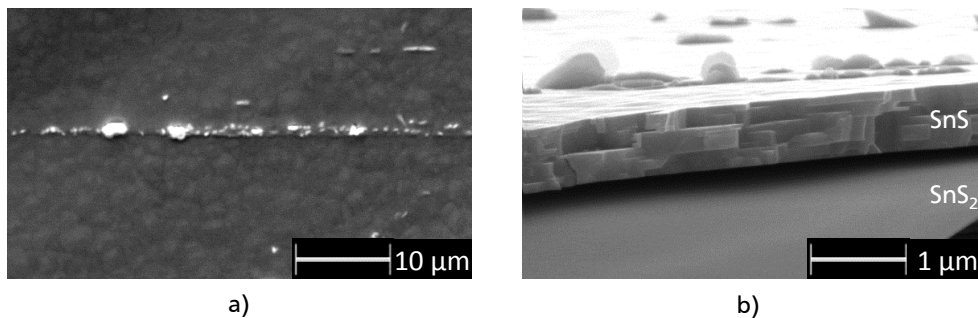


Abbildung 11.41.: REM-Aufnahme einer SnS-Schicht auf einer SnS_2 -Pufferschicht. a) Aufsicht, b) Querschnitt

Möglicherweise ist dies auf Stufen in der (001)-Oberfläche des SnS_2 -Einkristalls zurückzuführen. Die Morphologie der SnS-Schicht ähnelt der der SnS-Schicht auf einem Gold-Substrat (vergleiche Kapitel 10.1.2), jedoch besitzt die $\text{SnS}_2|\text{SnS}$ -Probe deutlich weniger herausstehende Plättchen und eine noch homogenere Schichtdicke.

Wie bei der SnS-Schicht auf Au (vergleiche Kapitel 10.1.2) konnte auch für die SnS-Schicht auf SnS_2 eine (010)-Textur nachgewiesen werden. Das Röntgendiffraktogramm der θ - 2θ -Messung ist in Abbildung 11.42 gezeigt. Neben dem (040) und (080)-Reflex des orthorhombischen SnS bei $31,92^\circ$ und $66,72^\circ$ sind Reflexe des SnS_2 -Kristalls bei $30,32^\circ$, $46,16^\circ$ und $63,0^\circ$ sichtbar. Diese können den (001), (002) und (003)-Reflexen von hexagonalem SnS_2 zugeordnet werden. Die (001)-Oberfläche des in $\langle 001 \rangle$ -Richtung texturierten SnS_2 -Kristalls wurde bereits in Abbildung 11.39 gezeigt. Der Reflex bei $81,6^\circ$ konnte jedoch weder SnS, SnS_2 noch Sn_2S_3 zugeordnet werden. Da die Probe mit Abmessungen von $3 \times 8 \text{ mm}$ recht klein war, ist es möglich, dass der zusätzliche Reflex durch den Probenhalter verursacht wurde.

Durch das einkristalline SnS_2 -Substrat wird somit ein texturiertes Wachstum des SnS in [010]-Richtung erzwungen, ebenso wie beim Wachstum des SnS auf Gold beobachtet wurde. Ein texturiertes Filmwachstum von SnS wurde in der Literatur bisher auch auf den einkristallinen Substraten NaCl, KCl, KBr, Al(100), MgO(001) und C|GaAs(100) beobachtet [171, 210, 211, 212]. Dabei wurde sowohl von [010] also auch von [101]-Texturen berichtet.

Zur Überprüfung der auftretenden Sn-S-Verbindungen wurde zusätzlich ein Ramanspektrum aufgenommen. Im Spektrum in Abbildung 11.43 sind ausschließlich Schwingungsbanden von SnS vorhanden. Die Intensitätsverhältnisse der Banden unterscheiden sich jedoch von der SnS-Schicht auf Au. Die B_{2g} -Moden, die für die Au|SnS-Probe bei ca. 68 cm^{-1} und 288 cm^{-1} beobachtet wurden, sind für $\text{SnS}_2|\text{SnS}$ nicht vorhanden und die bei 188 cm^{-1} ist für SnS auf SnS_2 deutlich schwächer. Diese Un-

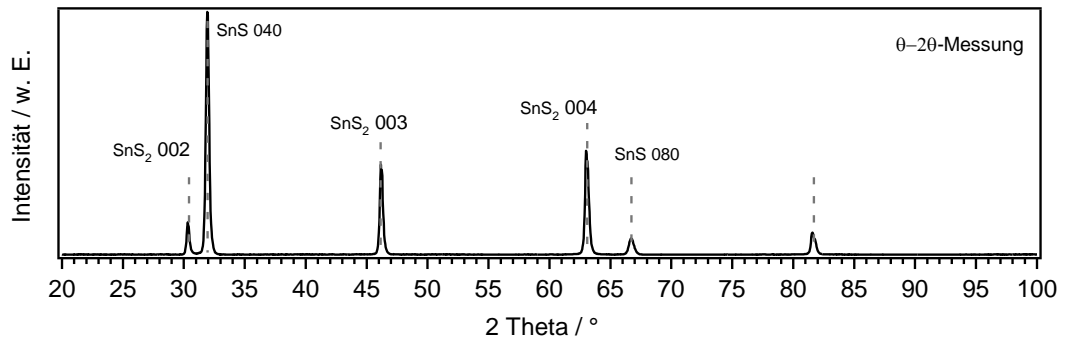


Abbildung 11.42.: Röntgendiffraktogramme der θ -2 θ -Messung von SnS auf SnS₂. Die Indizierung erfolgte mit den Powder Diffraction Files 33-1375 für SnS und 40-1467 für SnS₂. Der Reflex bei 81,6° wurde vermutlich durch den Probenhalter verursacht.

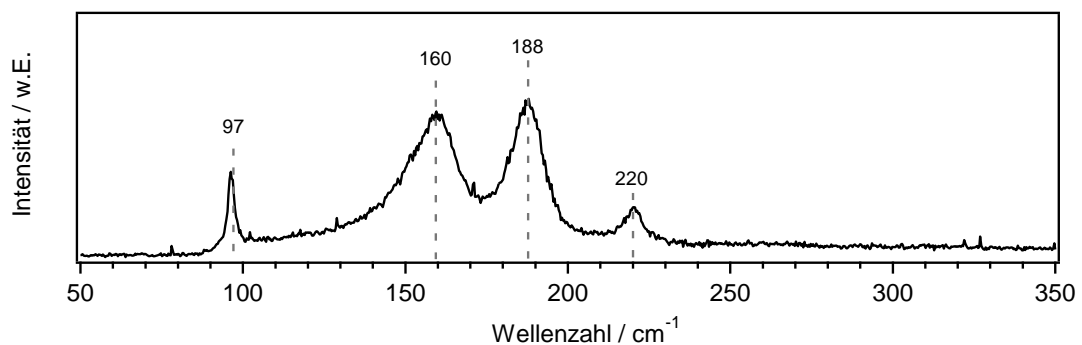


Abbildung 11.43.: Ramanspektrum einer SnS-Schicht auf einem SnS₂-Einkristall

terschiede könnte auf eine noch stärkere Textur der SnS-Schicht auf SnS₂ als auf Au hindeuten, oder durch die geringere Zahl an herausstehenden Plättchen hervorgerufen sein.

In Anbetracht der geringeren Mobilität der Minoritätsladungsträger in b-Richtung kann diese ausgeprägte Vorzugsorientierung in [010]-Richtung je nach Schichtdicke der SnS-Schicht eine geringe Kurzschlussstromdichte und/oder Leerlaufspannung der SnS₂|SnS-Solarzelle bewirken.

11.3.3 Die Bandanpassung SnS₂|SnS

Der SnS₂-Einkristall wurde, nachdem er an Luft gespalten wurde, direkt ins Vakuumsystem DAISY-SOL eingeschleust. Die Substratmessung zeigte, dass eine saubere Oberfläche ohne Kohlenwasserstoffadsorbate erhalten wurde. Nach der ersten XPS- und UPS-Messung des SnS₂-Substrates, wurde SnS schrittweise aufgedampft ($T_{\text{Substrat}} = 175^\circ\text{C}$, $T_{\text{Tiegel}} = 580^\circ\text{C}$, Abstand Substrat-Tiegel 125 mm).

In Abbildung 11.44 sind die Detailspektren der Sn-MNN-Augerlinie, der Sn3d_{5/2}- und S2p-Emissionslinien sowie die Valenzbandspektren nach jedem Depositionsschritt gezeigt. Sowohl bei der Sn3d_{5/2}- als auch bei der S2p-Emissionslinie ist deutlich die Dämpfung der zu SnS₂ gehörenden Linien und die Zunahme der zum SnS gehörenden Linien zu beobachten. Aufgrund der Überlappung der zum SnS und zum SnS₂ zuzuordnenden Emissionlinien wurden die Sn3d_{5/2}- und S2p-Spektren mathematisch angepasst, um die Bindungsenergien exakt zu bestimmen. Die mathematischen Anpassungen sind im Anhang gezeigt. Neben den Bindungsenergien wurden mit diesen Funktionen auch die integralen Intensitäten der einzelnen Linien berechnet. Das Verhältnis I/I_0 für die S2p- und Sn3d_{5/2}-Linien des SnS₂ ist in Abbildung 11.45 a) über der Depositionszeit aufgetragen. Die lineare Dämpf-

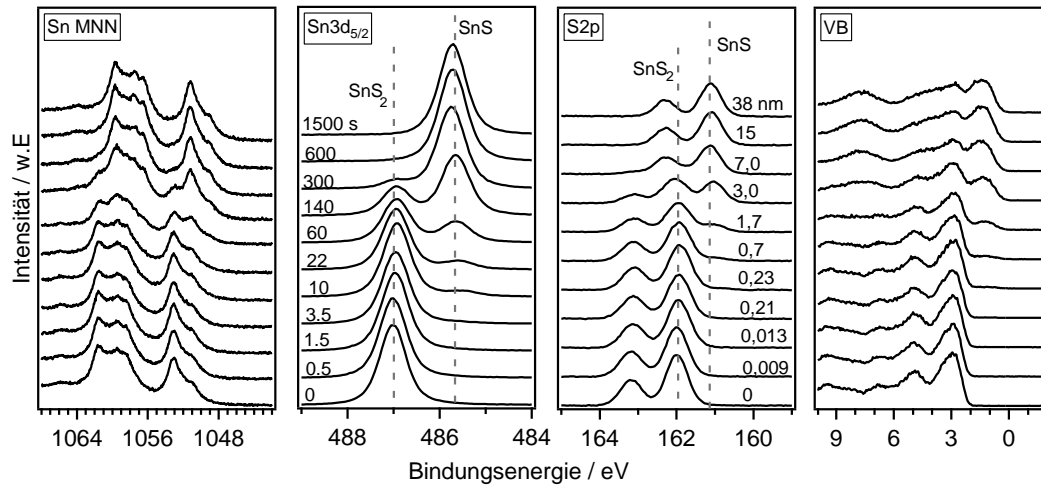


Abbildung 11.44.: XP-Detailspektren der Sn-Augerlinie, Sn3d_{5/2}- und S2p-Emissionslinien sowie die Valenzbandspektren bei sukzessiver Abscheidung von SnS auf SnS₂. Die Bedampfungszeiten und SnS-Schichtdicken sind in den Graphen der Sn3d_{5/2}- bzw. S2p-Emissionslinie angegeben.

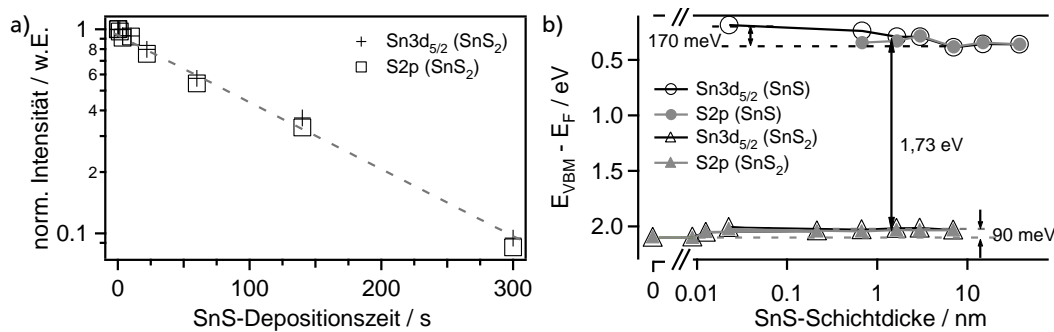


Abbildung 11.45.: a) Änderung der Intensität der Sn3d_{5/2}- und S2p-Emissionslinien des SnS₂ in Abhängigkeit der SnS-Depositionszeit. Aufgrund des linearen Verlaufes kann auf ein Frank-van-der-Merwe-Wachstum des SnS auf SnS₂ geschlossen werden. b) Entwicklung der Bindungsenergien der verschiedenen Emissionslinien bei fortschreitender Abscheidung von SnS auf SnS₂.

fung der Substratlinien bestätigt das Frank-van-der-Merwe-Wachstum des SnS, so dass die Dicke der SnS-Schicht nach Gleichung (5.6) berechnet werden kann. Die mittlere freie Weglänge der Sn3d_{5/2}-Elektronen des SnS₂ in SnS beträgt 2,994 nm (NIST-Programm). Die berechnete Schichtdicke ist in Abbildung 11.44 im S2p-Spektrum für die einzelnen Depositionsschritte angegeben.

Die aus den mathematischen Anpassungen ermittelten Bindungsenergien sind in Abbildung 11.45 b) über der SnS-Schichtdicke aufgetragen. Dabei verschieben sich die zu SnS₂ gehörenden Linien um 90 meV zu niedrigerer Bindungsenergie, während die des SnS sich um 170 meV zu höherer Bindungsenergie verschieben. Dementsprechend liegt sowohl im SnS₂ als auch im SnS eine Bandverbiegung von 90 meV bzw. 170 meV vor. Der Valenzbandoffset, der aus dieser Auftragung abgelesen werden kann, beträgt 1,73 eV.

Die Austrittsarbeit des SnS aus dem UP-Spektrum in Abbildung 11.46 a) beträgt 4,5 eV. Ähnliche Werte für die Austrittsarbeit von SnS wurden auch auf anderen Substraten erhalten. Aus dem UP-Spektrum der SnS₂-Probe wurde eine Austrittsarbeit von 4,9 eV erhalten. Diese ist etwas geringer als die in der Literatur berichteten Werte von 5,0 eV bis 5,3 eV [213, 214, 195]. Da die Ionisierungs-

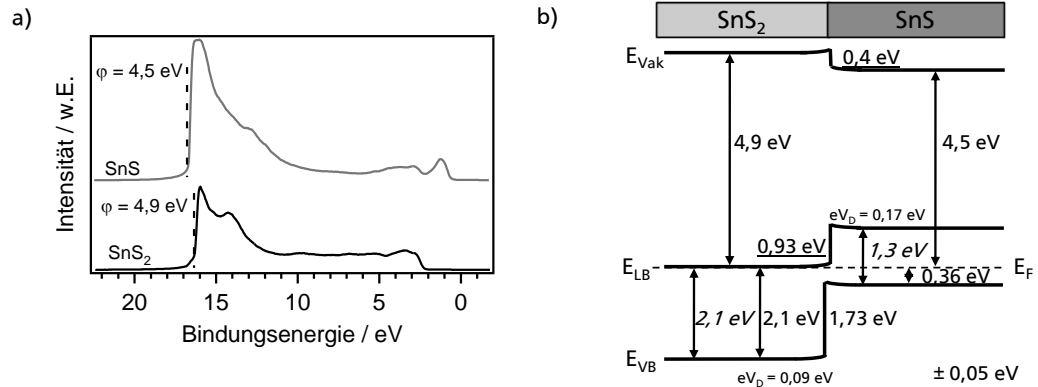


Abbildung 11.46.: a) UP-Spektren des SnS_2 -Substrates und der SnS -Schicht nach dem letzten Depositionsschritt. b) Bandanpassung an der Grenzflächen $\text{SnS}_2|\text{SnS}$. Gemessene Werte sind normal, Literaturwerte kursiv gedruckt und berechnete Werte unterstrichen.

energie von $7,15 \text{ eV}$ in dieser Arbeit mit der von Schlaf et al. ($7,18 \text{ eV}$ [213]) gut übereinstimmt, ist der Unterschied vermutlich auf eine unterschiedliche Dotierung zurückzuführen. Mit den ermittelten Werten ergibt sich die in Abbildung 11.46 b) gezeichnete Bandanpassung zwischen SnS_2 und SnS . Die hohe Valenzbanddiskontinuität von $1,73 \text{ eV}$ zwischen Absorber- und Puffermaterial ist vorteilhaft, da sie eine Barriere für die im Absorber erzeugten Löcher darstellt. Dagegen ist der hohe Leitungsbandoffset von $0,93 \text{ eV}$ von Nachteil, da dieser Cliff zu einer starken Verringerung der Leerlaufspannung führt. Zudem weist die Bandverbiegung, die für beide Materialien zu Grenzfläche hin zu geringeren Bindungsenergien verläuft, auf Defektzustände an der Grenzfläche hin. Die so ermittelte Bandverbiegung zeigt einen nicht idealen Verlauf zwischen SnS und SnS_2 für den Einsatz in einer Solarzelle. Der Leitungsbandoffset ist höher als es bei der $\text{CdS}|\text{SnS}$ -Grenzfläche in Kapitel 11.1.3 beobachtet wurde. Die Leerlaufspannung der Solarzelle sollte demnach geringer sein als die einer $\text{CdS}|\text{SnS}$ -Solarzelle. Die von Sánchez-Juárez et al. gefertigte Solarzelle wies jedoch eine Spannung von 350 meV auf [80], die im Gegensatz zu den meisten $\text{CdS}|\text{SnS}$ Solarzellen um 43% höher ist. Vermutlich ist die von den Autoren verwendete SnS_2 -Schicht geringer dotiert, als der in dieser Arbeit verwendete Kristall. Hierdurch würden die Bänder des SnS_2 im Banddiagramm höher liegen und in Anbetracht, dass bisher nur sehr geringe Bandverbiegungen im SnS beobachtet wurden, vermutlich den Leitungsbandoffset zum SnS verringern. Die genaue Bandanpassung ist jedoch auch von der Bandverbiegung im SnS_2 und dem entstehenden Grenzflächendipol abhängig und sollte experimentell überprüft werden. Gleichzeitig wird durch die geringere Dotierung des SnS_2 auch der Serienwiderstand der Pufferschicht erhöht, so dass die Kurzschlussstromdichte verhältnismäßig gering sein müsste. Der Wert von $1,5 \text{ mA/cm}^2$ bestätigt diese Vermutung. Um SnS_2 als Puffermaterial verwenden zu können, müssen demnach eine niedrige n-Dotierung eingestellt und eine sehr geringe Schichtdicke verwendet werden.

11.3.4 Zusammenfassung

Die Abscheidung von SnS auf einem SnS_2 -Einkristall führt zu sehr glatten und dichten Schichten mit einer für SnS hohen Korngröße und einer ausgeprägten (040)-Textur. Hieraus ergäben sich für eine Solarzelle wenig Leckströme und vermutlich ein geringer Serienwiderstand. Auf letzteren wirkt sich die Korngröße positiv aus und die Textur, aufgrund der geringeren Beweglichkeit, negativ aus. Ähnliches wurde bei der Solarzelle $\text{Glas}|\text{Mo}|\text{Au}|\text{SnS}|\text{CdS}|\text{ITO}$ in Kapitel 10.1 beobachtet. Aufgrund der hohen n-Dotierung des Kristalls wurde jedoch eine sehr hohe Leitungsbanddiskontinuität von $0,93 \text{ eV}$

bestimmt, die keine hohe Leerlaufspannung zulässt. Für eine optimale Bandanpassung müsste eine intrinsische SnS_2 -Schicht verwendet werden. Aufgrund der dann schlechten elektrischen Leitfähigkeit ist eine sehr geringe Schichtdicke des Puffers notwendig, um den Serienwiderstand der Solarzelle gering zu halten. Eine geeignete Depositionsmethode für SnS_2 müsste gewählt werden, um dünne und gleichzeitig dichte Pufferschichten herzustellen.

11.4 Indiumsulfid (In_2S_3)

Seit Ende der 90-iger Jahre die Ausrichtung auf Cd-freie Pufferschichten für $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ -Dünnschichtsolarzellen erfolgte, ist In_2S_3 Gegenstand intensiver Forschungsarbeit. Die in den letzten Jahren erreichten Effizienzen von beispielsweise 16,4% für Solarzellen mit ALD- In_2S_3 [215] und 15,2% mit PVD- In_2S_3 [216] bestätigen, dass In_2S_3 ein geeignetes Puffermaterial für $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Dünnschichtsolarzellen darstellt. Übersichtsartikel, die sich mit der Thematik von In_2S_3 -Pufferschichten für $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ -Solarzellen befassen, wurden von Barreau und Siebentritt veröffentlicht [217, 182]. Auch in den Dissertationen von Pistor und Mathew finden sich ausführliche Zusammenfassungen zu In_2S_3 -Pufferschichten [216, 218].

Der Einsatz von In_2S_3 als Pufferschicht in SnS-Solarzellen wurde 2009 von Haleem et al. in [183] vorgeschlagen. Das von den Autoren mittels elektrochemischer Deposition hergestellte Material besaß jedoch eher die Zusammensetzung $\text{In}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$. Zudem wurden hier noch keine Bauelemente vorgestellt. Akkari et al. erwähnten in [184] das erste Mal den Versuch der Herstellung von SnS-Solarzellen mit der Bauelementstruktur $\text{Ag}|\text{SnS}|\text{In}_2\text{S}_3|\text{SnO}_2:\text{F}$, konnten jedoch kein photovoltaisches Verhalten beobachten. 2012 berichteten dann die Autoren Haleem et al. in [185] erneut über die Herstellung von In_xO_y . Sie zeigten, dass durch eine Temperaturbehandlung in schwefelhaltiger Atmosphäre bei 300 °C eine Umwandlung zu In_2S_3 stattfindet und demonstrierten eine Glas|FTO| In_xO_y |SnS|In Solarzelle mit Photoaktivität, jedoch sehr geringem Wirkungsgrad. 2012 stellten Reghima et al. eine SnS-Solarzelle mit Aluminium dotiertem In_2S_3 vor, bei dem zwar eine Leerlaufspannung von 211 mV jedoch nur ein vernachlässigbar kleiner Kurzschlussstrom erreicht wurde [219].

In dieser Arbeit wurde In_2S_3 , trotz der bisherigen geringen Erfolge, als Puffermaterial für SnS-Solarzellen erneut aufgegriffen. Neben dem oben angesprochenen Vorteil der Umweltverträglichkeit wurde In_2S_3 auch aus einem weiteren Grund ausgewählt. In_2S_3 begünstigt Klein et al. zufolge die Dissoziation von O_2 -Molekülen [220]. Es ist daher möglich, dass In_2S_3 auch die Dissoziation von S_2 -Molekülen hervorruft, so dass die Bildung der Grenzflächenphase SnS_2 , die beim Wachstum von SnS auf AZO und CdS in Kapitel 9.5 und 11.1.3 beobachtet wurde, verhindert werden könnte. Diese Vermutung wird in Abschnitt 11.4.3 mit einem Grenzflächenexperiment bestätigt. In Abschnitt 11.4.4 wird gezeigt, dass mit In_2S_3 |SnS-Solarzellen vergleichbare Ergebnisse wie mit CdS|SnS-Referenzsolarzellen erzielt werden können. Zunächst sollen jedoch in Abschnitt 11.4.1 und 11.4.2 die Eigenschaften der In_2S_3 -Schichten, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen hergestellt wurden, sowie die Eigenschaften der darauf aufgedampften SnS-Schichten vorgestellt werden.

11.4.1 In_2S_3 -Schichteigenschaften

Die In_2S_3 -Schichten wurden, wie in Kapitel 7.2.3 beschrieben, durch thermisches Verdampfen aus der Verbindung hergestellt. Obwohl auf dem Gebiet der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen bei den meisten In_2S_3 -Herstellungsprozessen eine Substrattemperatur zwischen 100 °C und 230 °C gewählt wird [215, 221, 222], werden gerade bei der thermischen Verdampfung von In_2S_3 Temperaturen kleiner 120 °C

mit anschließendem Heizschritt eingesetzt [216, 223]. Da jedoch die für einen Solarzellentyp beste Präparationstemperatur einer Pufferschicht nicht zwangsläufig auch auf einen anderen Solarzellentyp übertragen werden kann, wurden in dieser Arbeit drei verschiedene Substrattemperaturen untersucht: 25 °C, 100 °C, 200 °C.

Tabelle 11.4.: Ergebnisse der XPS- und UPS-Untersuchungen an In_2S_3 -Schichten, die mit unterschiedlicher Substrattemperatur T_{Substrat} hergestellt wurden

T_{Substrat} [°C]	In/S	$E_{\text{VBM}} - E_{\text{F}}$ [eV]	$E_{\text{B,In3d}_{5/2}} - E_{\text{VBM}}$ [eV]	$E_{\text{B,S2p}_{3/2}} - E_{\text{VBM}}$ [eV]	φ [eV]
25	0,85	1,75	443,55	160,18	5,22
100	1,16	0,97	444,06	160,94	4,84
200	1,12	1,18	443,92	160,76	–

Die In_2S_3 -Schichten wurden nach der Präparation auf AZO-Substraten, ohne das Vakuum zu verlassen, mit dem Photoelektronenspektrometer hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und dem Abstand zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum untersucht. Für beide Materialparameter zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen den Proben, die während der Abscheidung nicht geheizt (25 °C) und geheizt wurden (100 °C, 200 °C) (siehe Tabelle 11.4). Die bei Raumtemperatur abgeschiedene Probe besitzt dabei das niedrigste In/S-Verhältnis von 0,85 und den größten Abstand $E_{\text{VBM}} - E_{\text{F}}$ von 1,75 eV. Bei erhöhter Substrattemperatur wurden im Vergleich dazu höhere In/S-Verhältnisse von 1,1 und ein geringerer Abstand zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum von 1 eV-1,2 eV beobachtet. Die starke Abweichung vom idealen In/S-Verhältnis von 0,66 für In_2S_3 kann auf die verwendeten atomaren Empfindlichkeitsfaktoren sowie auf die Sublimationseigenschaften von In_2S_3 zurückgeführt werden. Nach Ferro et al. verdampft In_2S_3 in zwei Schritten [224]. Zunächst entstehen $\text{In}_2\text{S(g)}$ und $\text{S}_2\text{(g)}$, bevor In_2S_3 kongruent verdampft. Die entstehende Schicht kann somit aus einem Gemisch verschiedener indium- und schwefelhaltiger Verbindungen bestehen. Hierauf deuten auch die Abstände der S2p- und In3d_{5/2}-Linien zum Valenzbandmaximum hin, die in Tabelle 11.4 aufgeführt sind. Beim Abstand zwischen der Bindungsenergie des Rumpfniveaus und des Valenzbandmaximums handelt es sich um einen materialspezifischen Parameter. Würden alle In_xS_y -Schichten, die bei unterschiedlicher Substrattemperatur hergestellt wurden, tatsächlich aus In_2S_3 bestehen, müssten diese Werte also bei allen Proben gleich sein. Es zeigen sich jedoch für $E_{\text{B,In3d}_{5/2}} - E_{\text{VBM}}$ Unterschiede von bis zu 500 meV und bei $E_{\text{B,S2p}_{3/2}} - E_{\text{VBM}}$ sogar von bis zu 760 meV. Dass trotzdem kein Unterschied in der Form der Spektren festgestellt werden konnte, ist vermutlich auf die ohnehin breite Spektrenform zurückzuführen. Insbesondere die breiten S2p-Spektren weisen auf einen amorphen Charakter der Schichten hin, aber auch aus XRD-Messungen in der Literatur ist bekannt, dass verdampfte In_2S_3 -Schichten häufig eine sehr geringe Kristallinität besitzen [216, 225]. Trotz der deutlichen Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung werden die Schichten im Folgenden als In_2S_3 bezeichnet.

Der beobachtete Unterschied in der Lage des Fermi-niveaus bei ungeheiztem und geheiztem Substrat wurde auch von Klein et al. in [155] berichtet. Die Autoren erhielten für thermisch verdampftes In_2S_3 bei einer Substrattemperatur von 250 °C ein Fermi-niveau von 1,1 eV über dem Valenzbandmaximum und für eine Raumtemperaturprobe einen Wert von 1,5 eV. Diese Werte sind im selben Bereich und zeigen vergleichbare Unterschiede wie die hier hergestellten Schichten. Über die Stöchiometrie der Proben wurden allerdings keine Angaben gemacht. Hierzu finden sich Informationen in den Arbeiten von Pistor [216] und Strohm et al. [223]. Pistor, der lediglich In_2S_3 bei Raumtemperatur herstellte, berichtete von einem aus Röntgenfluoreszenzanalyse-Messungen bestimmten In/S-Verhältnis von 0,66. Strohm et al. stellten dagegen ausschließlich geheizte In_2S_3 -Schichten vor, die ein aus XPS-Messungen

bestimmtes In/S-Verhältnis von 1 aufwiesen. Die Stöchiometrie und damit die Lage des Fermi-niveaus können somit gezielt durch die Substrattemperatur beeinflusst werden. Diese Eigenschaft ist von besonderem Interesse, da die Bandanpassung zwischen In_2S_3 und SnS von entscheidender Bedeutung für die elektronischen Transportmechanismen an der Grenzfläche sind. Durch die gezielte Einstellung der Lage des Fermi-niveaus im In_2S_3 über die Herstellungsparameter kann somit die Bandanpassung und folglich die Umwandlungseffizienz der In_2S_3 | SnS-Solarzelle optimiert werden.

Inwieweit die Bandlücke durch die Stöchiometrie verändert wird, konnte trotz durchgeführter Transmissionsmessungen aufgrund zu geringer Schichtdicken nicht endgültig gezeigt werden. In früheren Arbeiten von Schulmeyer et al. wurde eine Bandlücke für RT- In_2S_3 von 1,9 eV bestimmt [226]. Typischerweise werden für thermisch verdampfte In_2S_3 -Schichten Bandlücken zwischen 1,9 eV-2,3 eV [217, 226, 216] erhalten, während beispielsweise ALD- In_2S_3 -Schichten Bandlücken von 2,7 eV [227] zeigen. Die Bandlücke von thermisch verdampften In_2S_3 ist somit tendenziell kleiner als die von CdS

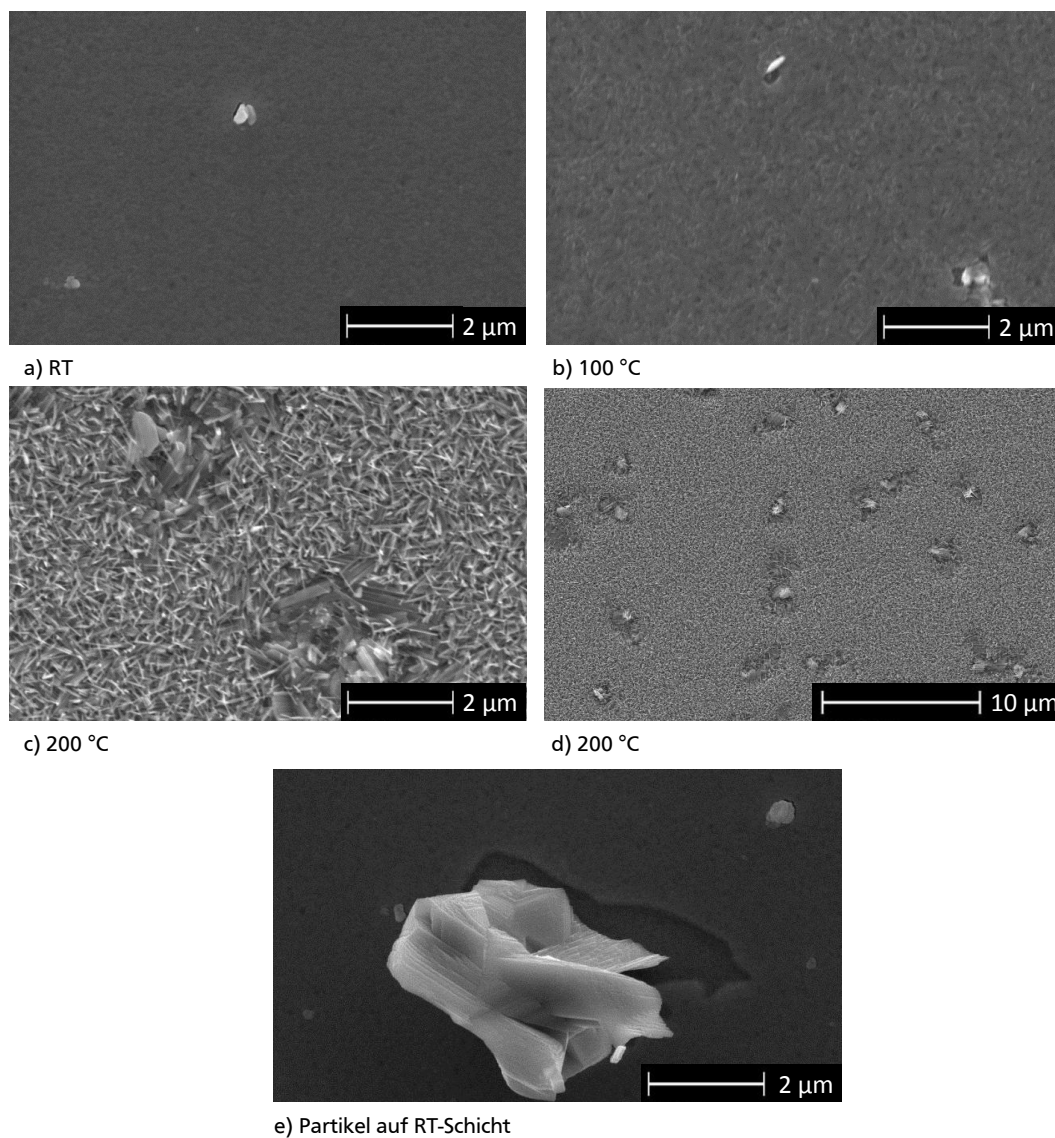


Abbildung 11.47.: REM-Aufnahmen von In_2S_3 -Schichten, die bei Substrattemperaturen von a) 25 °C, b) 100 °C und c)-d) 200 °C hergestellt wurden. In Bild e) ist beispielhaft ein In_2S_3 -Partikel auf einer RT- In_2S_2 -Schicht gezeigt.

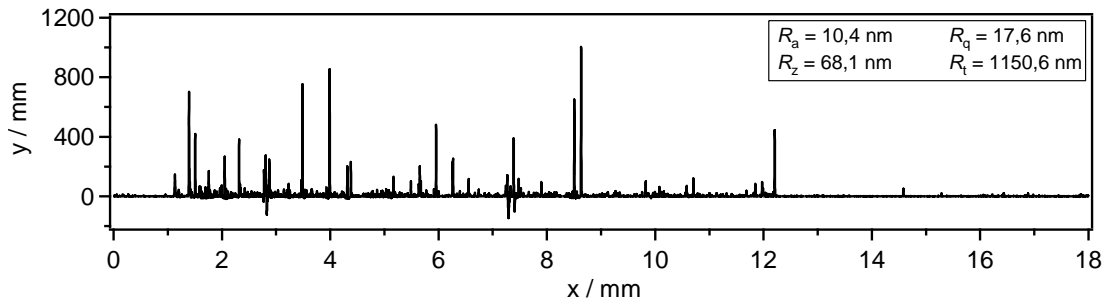


Abbildung 11.48.: Rauheitsprofil und -parameter einer bei 100 °C hergestellten In_2S_3 -Schicht auf AZO

(2,4 eV [228]), so dass keine Verbesserung der Transmission und keine erhöhte externe Quanteneffizienz im blauen Bereich gegenüber SnS-Solarzellen mit CdS-Pufferschicht zu erwarten sind.

Bei der Analyse der In_2S_3 -Schichten mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigten sich ebenfalls deutliche Unterschiede in der Morphologie der Schichten. Die Strukturen werden, wie in Abbildung 11.47 ersichtlich, mit zunehmender Substrattemperatur größer. Während die bei RT und bei 100 °C hergestellten Schichten eine gleichmäßige Morphologie zeigen, ist bei der 200 °C Probe schließlich eine inhomogene Morphologie zu beobachten. Die aus kleinen senkrecht stehenden Plättchen bestehende Schicht wird immer wieder von ca. $2 \times 2 \mu\text{m}$ großen Bereichen unterbrochen. In diesen Bereichen sind größere plättchenförmige Körner vorhanden sowie Löcher, die offenbar bis auf das Substrat reichen. In Bild 11.47 d), welches bei niedrigerer Vergrößerung aufgenommen wurde, ist die hohe Anzahl und regelmäßige Verteilung dieser Inhomogenitäten besonders gut zu erkennen. Bei der Solarzellenherstellung mit einem bei 200 °C hergestellten Puffer kann demnach mit schlechteren Kennwerten gerechnet werden, wie auch die Solarzellenergebnisse in 11.4.4 bestätigen. Weiterhin wurde bei allen Proben, unabhängig von der Substrattemperatur, Partikel auf der In_2S_3 -Schicht gefunden. Während in den Abbildungen 11.47 a) und b) kleinere Partikel sichtbar sind, ist in Bild e) beispielhaft ein $3 \mu\text{m}$ großes Korn gezeigt. Hierbei handelt es sich um In_2S_3 -Partikel, die während dem Abscheidungsprozess unverdampft aus dem Tiegel ausgeschleudert werden. Da die Effusionsquelle nicht genau senkrecht unter der Quelle sondern unter einem Winkel von 14° zur Senkrechten eingebaut ist, entsteht bei der weiteren Deposition eine Abschattung durch die Partikel, so dass in deren geometrischem Schatten keine In_2S_3 -Schicht wächst. Dieses Phänomen ist ebenfalls im Bild 11.47 e) zu erkennen. Bei der nachfolgenden SnS-Deposition entstehen dann an diesen Stellen AZO|SnS-Kontakte, die aufgrund des hohen Leitungsbandoffsets zu einer verringerten Umwandlungseffizienz führen können. Ebenso kann auch eine weitere Abschattung bei der SnS-Abscheidung auftreten, so dass bei der nachfolgenden Rückkontaktprozessierung In_2S_3 |Au-Kontakte oder sogar AZO|Au-Kontakte entstehen, die Kurzschlüsse darstellen würden. Eine Verwendung von Quarzwolle, die zur Reduzierung dieser Sputtereffekte in Analogie zur SnS-Deposition während der Abscheidung auf das In_2S_3 -Pulver gelegt wurde, zeigte keine Verbesserung. Möglicherweise bedeckte die Quarzwolle das In_2S_3 -Pulver nicht ausreichend, um den gewünschten Effekt zu erzielen. Ein geeignetere Möglichkeit wäre die Verwendung einer Knudsen-effusionsquelle deren Tiegelöffnung auf etwa 1 mm im Durchmesser reduziert ist. Da aber auch für die In_2S_3 -Verdampfungsquelle keine zusätzliche Möglichkeit für das Heizen des oberen Tiegelbereiches bestand, hätte sich wie beim SnS (vgl. Abschnitt 8.1) Material unterhalb des Knudsenaufsatzes abgelagert und damit die Tiegelöffnung verstopft.

In Abbildung 11.48 ist beispielhaft die Rauheitsmessung mit dem Profilometer einer bei 100 °C hergestellten In_2S_3 -Schicht dargestellt. Sie zeigt, dass der arithmetische Mittenrauwert R_a mit 10,4 nm

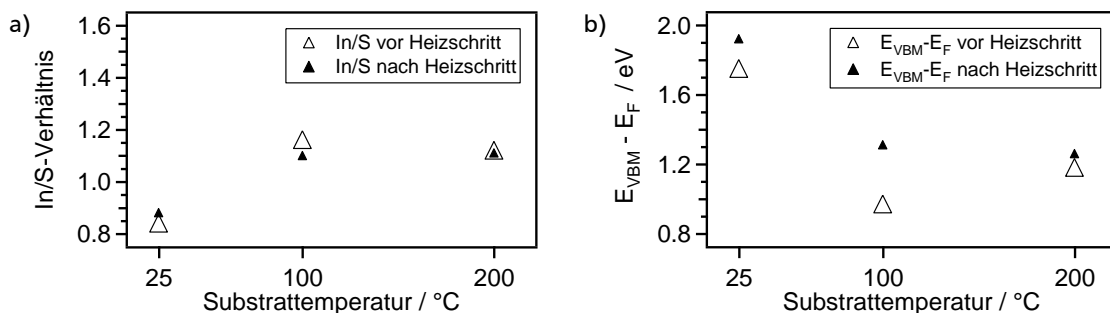


Abbildung 11.49.: a) In/S-Verhältnis und b) Abstand zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum von In_2S_3 -Schichten als Funktion der Substrattemperatur bei der In_2S_3 -Abscheidung. Die aus XPS-Messungen ermittelten Werte sind jeweils nach der Schichtabscheidung und nach einem zusätzlichem Heizschritt im Vakuum bei 175 °C für 45 min angegeben.

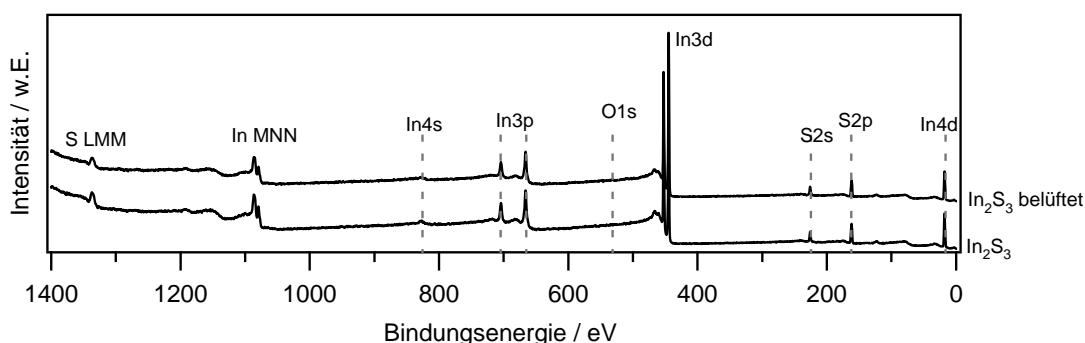


Abbildung 11.50.: XP-Übersichtsspektrum einer In_2S_3 -Schicht vor und nachdem sie der Luftatmosphäre ausgesetzt wurde. Es ist keine Oxidation der In_2S_3 -Schicht erkennbar.

deutlich höher ist als der des verwendeten AZO-Substrates von 1,3 nm. Auch die mittlere Rautiefe R_z von 68 nm und die Gesamthöhe des Rauheitsprofils R_t von 1150 nm sind gegenüber dem reinen Substrat, aber auch gegenüber der AZO|CdS-Probe, um ein fünf- bzw. siebenfaches erhöht. Dies verdeutlicht das Ausmaß der zuvor angesprochenen Problematik der Partikel für die Solarzellenfertigung.

Um zu überprüfen, inwieweit die Temperatur, der bei der Solarzellenfertigung nachfolgenden SnS-Deposition, Einfluss auf die In_2S_3 -Schicht hat, wurden die In_2S_3 -Schichten einem Heizschritt unterzogen. Hierzu wurden die bei unterschiedlicher Substrattemperatur hergestellten In_2S_3 -Proben wie für die SnS Abscheidung mit Abdeckplatte in die PVD-Kammer gelegt. Die Proben wurden dann jeweils in 15 min auf 175 °C aufgeheizt. Die Temperatur wurde für insgesamt 50 min gehalten, bevor die Heizung schließlich ausgeschaltet wurde. Bei den anschließenden XPS-Messungen wurden stets Emissionslinien des AZO-Substrats gemessen, so dass von einer Reevaporation der In_2S_3 -Schicht auszugehen ist. Trotz der Substratmissionslinien wurden das In/S-Verhältnis und der Abstand zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum mit XPS-Messungen bestimmt. Abbildung 11.49 zeigt die ermittelten Werte der In_2S_3 -Proben vor und nach dem Heizschritt über der Substrattemperatur der In_2S_3 -Abscheidung. Obwohl das In/S-Verhältnis durch den Annealingschritt weitgehend unverändert bleibt, vergrößert sich der Abstand zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum um 100 bis 300 meV.

Zuletzt soll in diesem Abschnitt die Stabilität der In_2S_3 -Schichten an Luft angesprochen werden. Hierzu ist in Abbildung 11.50 das XP-Übersichtsspektrum einer In_2S_3 -Schicht direkt nach der Präparation und nachdem sie der Luftatmosphäre ausgesetzt wurde gezeigt. Im Gegensatz zum SnS, das wie in

Kapitel 8.6 besprochen, sofort Zinnoxid an der Oberfläche bildet, ist beim In_2S_3 keine Oxidation der Oberfläche aufgetreten. Auch der Kohlenstoffanteil auf der Oberfläche ist extrem gering und kann vernachlässigt werden. Diese Stabilität an Luft ist von Vorteil in Hinblick auf einen großtechnischen Einsatz des In_2S_3 als Pufferschicht in Solarzellen.

11.4.2 SnS-Schichteigenschaften auf In_2S_3

Die Abscheidung der SnS-Schichten auf die In_2S_3 -Pufferschichten erfolgte in der PVD-Kammer am DAISY-SOL ($T_{\text{Substrat}} = 175^\circ\text{C}$, $T_{\text{Tiegel}} = 580^\circ\text{C}$, Abstand Substrat-Tiegel 125 mm). Die unmittelbar nachfolgende XPS-Charakterisierung der SnS-Schichten zeigte deutliche Unterschiede gegenüber den auf SnS_2 , CdS oder CdO_xS_y präparierten SnS-Schichten. Nach der Abscheidung einer $1\mu\text{m}$ dicken SnS-Schicht auf In_2S_3 konnten immer noch Substratmissionen gemessen werden. Das Übersichtsspektrum in Abbildung 11.51 zeigt für eine bei 150°C Substrattemperatur hergestellten SnS-Schicht eine $\text{In}3d_{5/2}$ -Emissionslinie geringer Intensität. Dies könnte einerseits auf die In_2S_3 -Partikel zurückzuführen sein, die in den REM-Aufnahmen in Kapitel 11.4.1 gezeigt wurden. Diese Partikel könnten bei der SnS-Deposition nicht abgedeckt worden sein. Neben dieser Erklärung ist auch eine Diffusion des Indiums in die SnS-Schicht denkbar. Um dies zu überprüfen, wurde auf eine In_2S_3 -Schicht SnS bei Raumtemperatur abgeschieden. Bei der XPS-Untersuchung konnte, wie in Abbildung 11.51 ersichtlich ist, keine In-Emission im Spektrum beobachtet werden. Anschließend wurde die Probe wieder in die Depositionskammer transferiert und einem Heizschritt bei 175°C für lediglich 4 min unterzogen (Aufheizdauer 16 min). Die XPS-Messung an der geheizten Probe in Abbildung 11.51 zeigt nun wieder intensive In-Emissionslinien. Dieses Ergebnis kann auf einen thermisch aktivierten Diffusionsprozess des Indiums in die SnS-Schicht hindeuten. Es ist allerdings unwahrscheinlich, dass die Deposition des SnS auf dem In_2S_3 zu einer Zersetzung des In_2S_3 führt, so dass bereits elementares Indium in der In_2S_3 -Schicht vorhanden sein müsste. Unter Berücksichtigung der im vorigen Abschnitt diskutierten Abstände zwischen den Bindungsenergien der Rumpfniveaus und dem Valenzbandmaximum sowie den In/S-Verhältnissen ist dies allerdings nicht unwahrscheinlich. Eine alternative Erklärung für das Auftreten der In-Emissionslinien ist eine Veränderung der SnS-Morphologie durch den Heizschritt. In der REM-Aufnahme der SnS-Schicht nach dem Heizschritt in Abbildung 11.52 sind kleine Risse in der SnS-Schicht erkennbar, jedoch keine größeren Risse oder Löcher. Durch diese Risse ist die Detektion von Indium mittels XPS möglich, allerdings sollte die Intensität der Indium-Linie weniger stark sein.

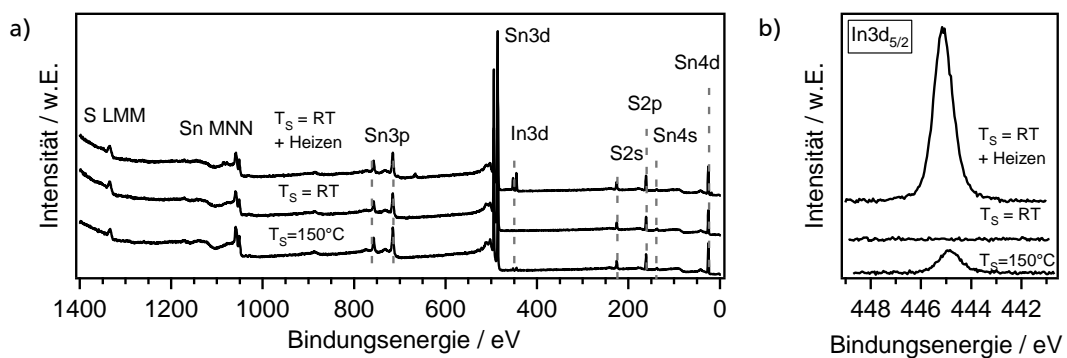


Abbildung 11.51.: a) XP-Übersichtsspektren sowie b) Detailspektrum der $\text{In}3d_{5/2}$ -Emissionslinie einer bei RT auf In_2S_3 abgeschiedenen SnS-Schicht vor und nach einem nachträglichen Heizschritt bei 175°C sowie einer bei 150°C hergestellten SnS-Schicht.

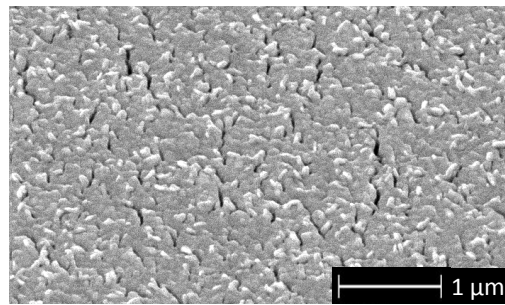


Abbildung 11.52.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der bei RT auf In_2S_3 abgeschiedenen SnS-Schicht nach einem nachträglichen Heizschritt bei 150 °C. In der Schicht sind kleine Risse erkennbar.

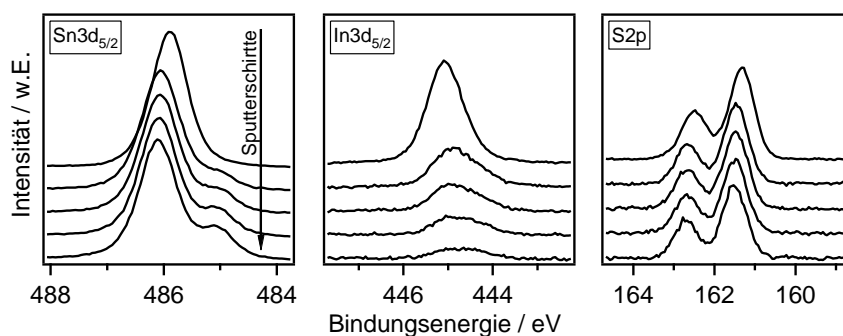


Abbildung 11.53.: XP-Detailspektren der $\text{Sn}3d_{5/2}$ -, $\text{In}3d_{5/2}$ - und $\text{S}2p$ -Emissionslinie einer SnS-Schicht beim sukzessiven Ionenätzen. Das jeweils oberste Spektrum zeigt die SnS-Schicht direkt nach der Präparation. Die Intensität der $\text{In}3d_{5/2}$ -Emissionslinie verringert sich mit zunehmender Ätzzeit.

Als weiteres Experiment zur Überprüfung, ob Indium an die SnS-Oberfläche diffundiert, wurde die SnS-Schicht durch Ionenätzen mit Argon schrittweise abgetragen. Nach jedem Sputterschritt wurden die Detailspektren der $\text{Sn}3d_{5/2}$ -, $\text{In}3d_{5/2}$ -, und $\text{S}2p$ -Emissionslinien mit XPS gemessen. Die Detailspektren sind in Abbildung 11.53 dargestellt und zeigen zunächst den bereits im Kapitel 9.5 beschriebenen Effekt des präferentiellen Herauslösen des Schwefels. Dabei entsteht metallisches Zinn sowie stärker n-dotiertes SnS. Beim Indium ist eine stark verringerte Signalstärke nach dem ersten Sputterschritt zu beobachten. Durch die weiteren Sputterschritte verringert sich die Intensität der $\text{In}3d_{5/2}$ -Emissionslinie nur noch leicht. Wären Partikel auf der In_2S_3 -Schicht für das In-Signal verantwortlich, sollte mit einer gleich bleibenden Signalstärke zu rechnen sein. Auch durch eine Sekundärionenmassenspektroskopie-Messung wurde die in den XPS-Messungen erkennbare Anreicherung von Indium an der Oberfläche der SnS-Schicht nachgewiesen. Das Heizen einer RT-SnS-Probe und das Hineinsputtern in die SnS-Schicht deuten damit auf eine thermisch aktivierte Diffusion hin. Solch ein Verhalten wurde auch bei CdS auf ITO von Krishnakumar beobachtet [229]. Die vom Autor auf dem ITO-Substrat abgeschiedene CdS-Schicht zeigte in XPS-Messungen zunächst keine Elemente außer Cd und S. Nach einem 30-minütigen Heizschritt im Vakuum wurde jedoch Indium detektiert. Mit einem Sputtertiefenprofil zeigte der Autor, dass sich das Indium hauptsächlich an der Oberfläche des CdS ansammelt und schloss daher auf eine Diffusion des Indiums entlang der Korngrenze an die CdS-Oberfläche. Auch in dem hier gezeigten Spektren zeigte sich, dass das Indium an der Oberfläche des SnS segregiert. Eine Diffusion entlang von Korngrenzen scheint daher auch hier wahrscheinlich zu sein. Möglicherweise könnten hierdurch jedoch leitfähige Indiumpfade entlang der Korngrenzen

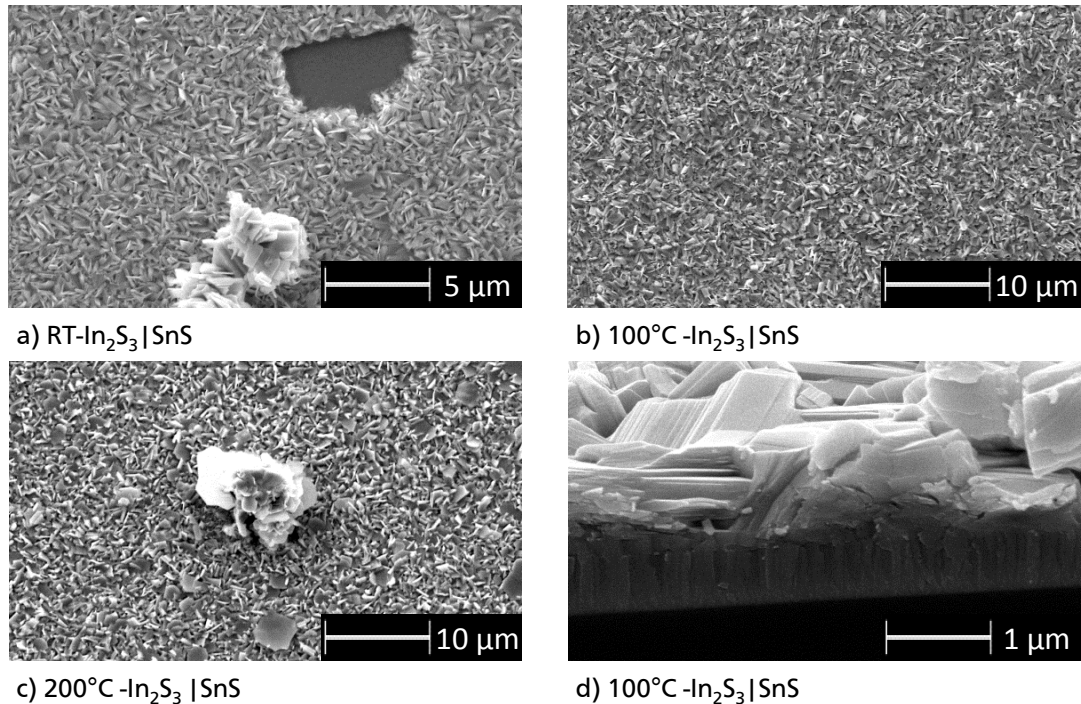


Abbildung 11.54.: REM-Aufnahme von SnS-Schichten auf In₂S₃-Pufferschichten, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen hergestellt wurden (a-c). d) zeigt die Querschnittsaufnahme einer bei 100 °C hergestellten In₂S₃-Schicht.,

entstehen, die den pn-Kontakt überbrücken. Dies würde sich nachteilig auf die Kenndaten der Solarzelle auswirken.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der SnS-Schichten auf den bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellten In₂S₃-Schichten sind in Abbildung 11.54 gezeigt. Zwischen den SnS-Schichten sind keine Unterschiede in der Morphologie erkennbar. Die Querschnittsaufnahme an der Bruchkante einer In₂S₃ (100 °C)-Probe zeigt, dass auch hier vermutlich eine leichte Vorzugsorientierung in [010]-Richtung vorliegt. Zudem ist festzustellen, dass auch hier auf allen Proben Partikel vorhanden sind, die entweder von der In₂S₃- oder SnS-Abscheidung stammen. Die Auswirkung dieser Partikel auf die Rauheit der SnS-Schicht auf einem AZO|In₂S₃(100 °C)-Substrat ist in Abbildung 11.55 gezeigt. Das aus dem Primärprofil durch robuste Gaußsche Regression und Bandpassfilterung erhaltene Rauheitsprofil besitzt ähnlich Kennwerte, wie die einer SnS-Schicht auf AZO. Auch die An-

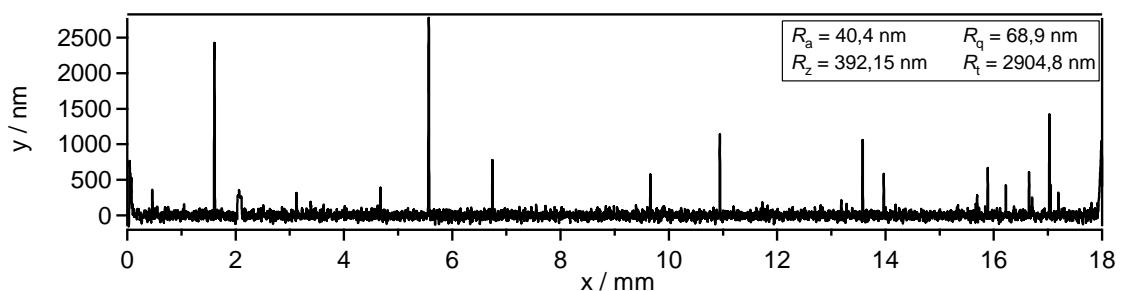


Abbildung 11.55.: Rauheitsprofil- und parameter der SnS-Schicht auf einer bei 100 °C hergestellten In₂S₃-Pufferschicht.

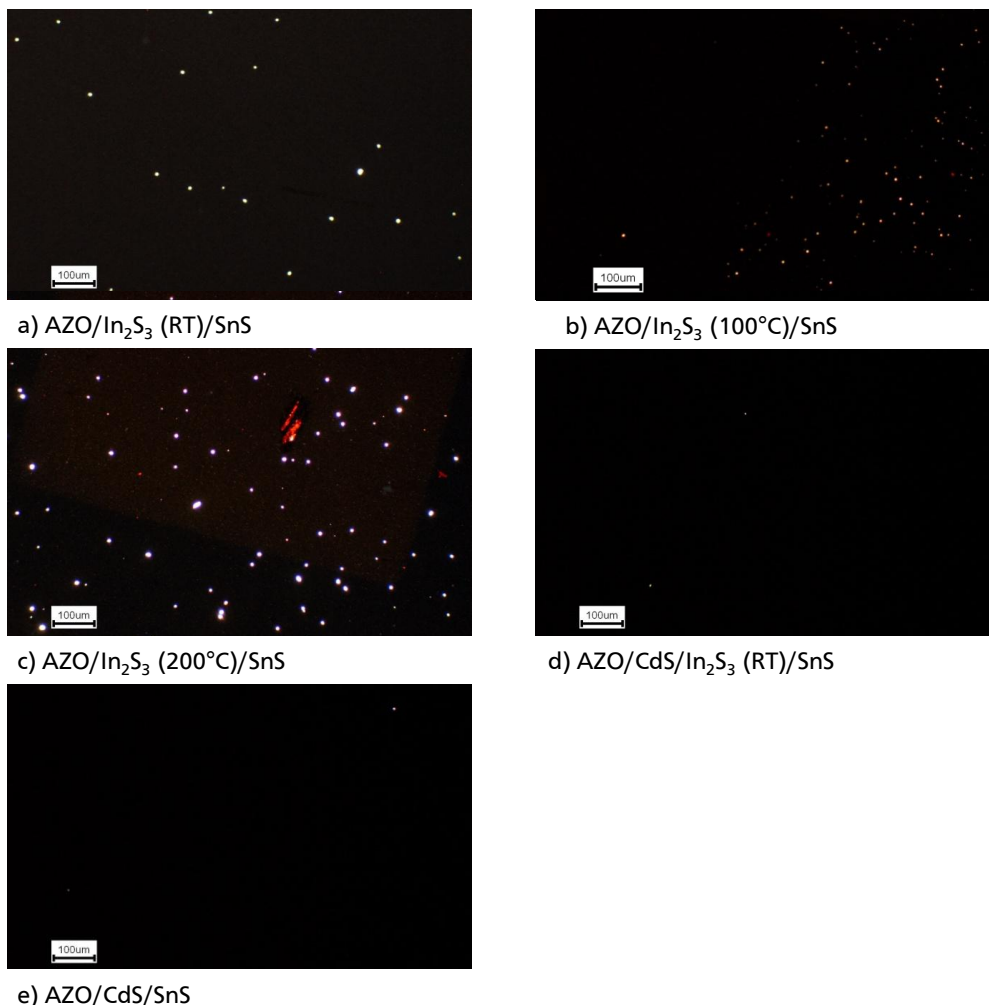


Abbildung 11.56.: Durchlichtmikroskopaufnahmen von SnS-Proben mit unterschiedlichen Pufferschichten. Während die Proben mit In_2S_3 -Pufferschicht viele Löcher aufweisen, zeigen die Proben mit $\text{CdS}|\text{In}_2\text{S}_3$ bzw. nur mit CdS-Pufferschicht deutlich weniger Löcher.

zahl der Rauspitzen ist im gezeigten Profil nicht höher als bei den SnS-Schichten direkt auf TCOs oder auch auf $\text{AZO}|\text{CdS}$. Da bei den $\text{In}_2\text{S}_3|\text{SnS}$ -Solarzellen trotzdem viel häufiger Kurzschlüsse auftraten als bei $\text{CdS}|\text{SnS}$ -Solarzellen (vergleiche Kapitel 11.4.4), wurden die $\text{AZO}|\text{In}_2\text{S}_3|\text{SnS}$ -Proben mit dem Durchlichtmikroskop auf Löcher untersucht. Abbildung 11.56 zeigt die mit dem Durchlichtmikroskop aufgenommenen Bilder für Proben mit In_2S_3 -Pufferschicht, die bei unterschiedlicher Substrattemperatur hergestellt wurden. Im Vergleich dazu ist die Aufnahme einer Probe mit $\text{CdS}|\text{In}_2\text{S}_3$ -Puffer und einer Probe nur mit CdS-Puffer gezeigt. Es ist deutlich erkennbar, dass alle Proben mit In_2S_3 -Puffer eine deutlich größere Anzahl an Löchern besitzen als die mit reinem CdS-Puffer oder zusätzlichem CdS-Puffer zwischen dem AZO Substrat und der In_2S_3 -Schicht. Eine Ursache hierfür sind die im REM beobachteten In_2S_3 -Partikel, die während der Deposition unverdampft aus dem Tiegel auf die Probe gelangen. Einerseits können die durch Abschattung während der Deposition entstehenden Löcher im Durchlichtmikroskop erkannt werden, aber auch die Löcher, die zurückbleiben, wenn ein In_2S_3 -Partikel abfällt - entweder bei der Handhabung der Probe oder durch beispielsweise leichte Berührung mit dem Deckel der Probendose oder ähnliches. Beim Aufbringen des Rückkontaktes entsteht bei den Löchern ein leitfähiger Pfad zum Frontkontakt, der die Kennwerte der Solarzelle verschlechtert oder im Extremfall zu einem Kurzschluss der Solarzelle führt. Eine weitere damit in Zusammenhang stehen-

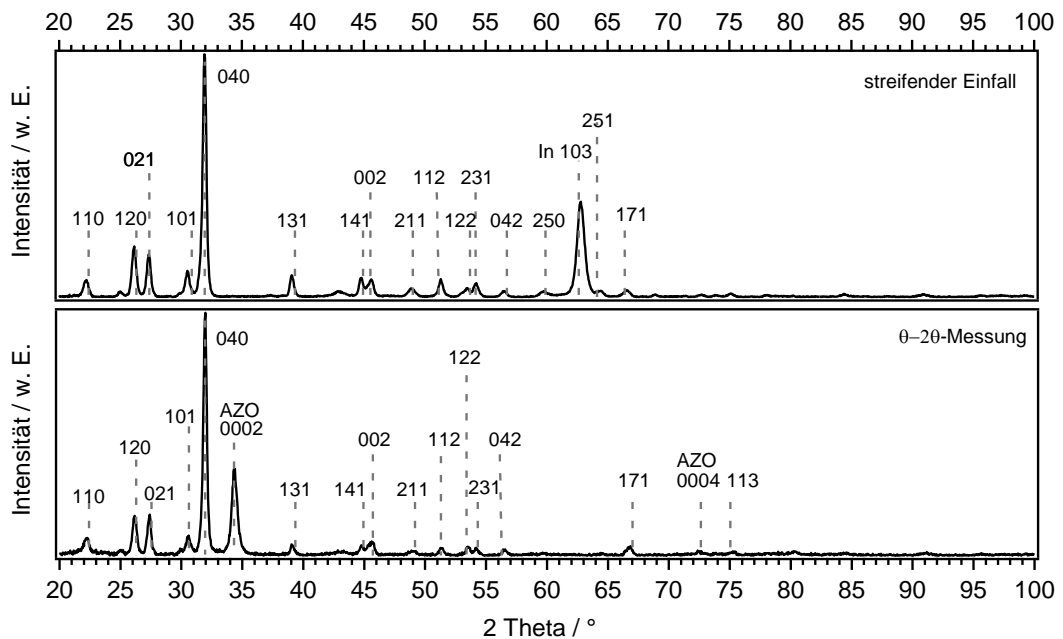


Abbildung 11.57.: Röntgendiffraktogramm einer θ -2 θ -Messung und einer Messung unter streifendem Einfall von SnS auf einer 100 °C-In₂S₃-Schicht. Die Indizierung erfolgte mit den Powder Diffraction Files 33-1375 für SnS, 79-208 für ZnO und 5-642 für In.

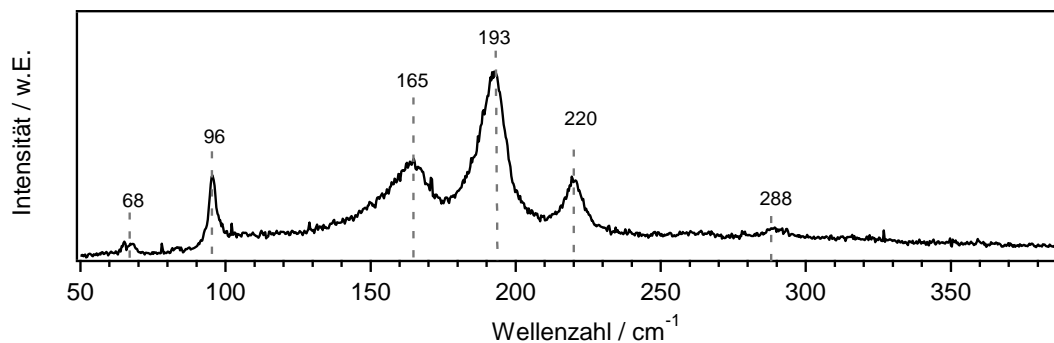


Abbildung 11.58.: Ramanspektrum einer SnS-Schicht auf einem AZO|In₂S₃(100 °C)-Substrat

de Ursache für die vielen Löcher bei der AZO|In₂S₃|SnS-Probe ist vermutlich – unter Berücksichtigung der im vorigen Abschnitt besprochene Reevaporation beim Heizen der In₂S₃-Schicht – eine schlechte Haftung des In₂S₃ direkt auf dem AZO-Substrat. Auf dem CdS hingegen scheint das In₂S₃ besser zu haften, so dass bei dieser Proben weniger Löcher entstehen als bei den AZO|In₂S₃|SnS-Proben.

Die Strukturuntersuchung mittels XRD-Messungen wurde an einer AZO|In₂S₃(100 °C)|SnS-Probe durchgeführt. Die Diffraktogramme sind in Abbildung 11.57 aufgetragen. Bei der Messung im streifenden Einfall konnten alle Reflexe orthorhombischem SnS zugewiesen werden. Die einzige Ausnahme bildet der Reflex bei 62,8°, der weder SnS, dem AZO-Substrat, In₂S₃ noch anderen Sn-S-Verbindungen zugeordnet werden kann. Möglicherweise handelt es sich um den (103)-Reflex von Indium, der nach dem PDF 5-642 bei 63,2° liegt. Die Breite des Reflexes deutet auf sehr kleine Partikelgrößen hin [104], wie sie für die In-Segregation an der SnS-Oberfläche denkbar wäre. Die Reflexe im Bereich von 20° bis 30° könnten auch bei dieser Probe durch Sn₂S₃ hervorgerufen sein. Die Ramanmessung in Abbildung 11.58 der SnS-Schicht bestätigte jedoch ausschließlich das Vorhandensein von SnS. Die geringere Intensität und das dadurch geringere Signal-zu-Rausch-Verhältnis gegenüber anderen in dieser

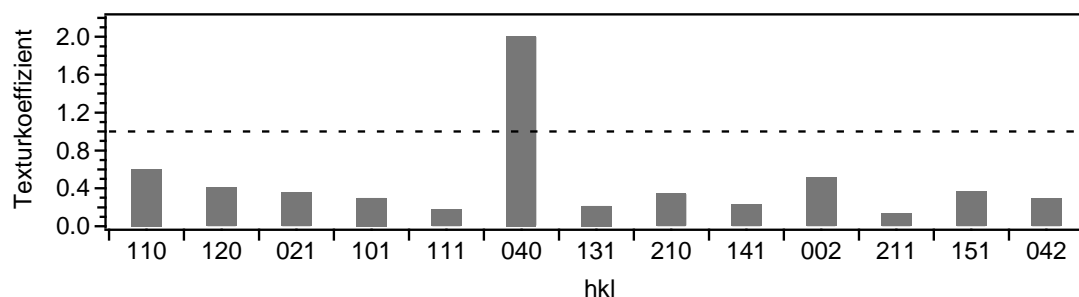


Abbildung 11.59.: Texturkoeffizienten für verschiedene (hkl) einer SnS-Schicht auf einem In_2S_3 -Puffer, der bei 100 °C Substrattemperatur hergestellt wurde. Ein Wert von 1 entspricht einer statistischen Verteilung und ein Wert von 13 einer Textur.

Arbeit gezeigten Ramanspektren könnte durch das an der Oberfläche vorhandene Indium verursacht worden sein.

Die θ -2 θ -Messung der SnS-Schicht zeigt auch die unter streifenden Einfall gemessenen Reflexe, abzüglich der durch das AZO-Substrat hervorgerufenen Reflexe und des Reflexes bei 62,8°. Damit besitzt SnS auf In_2S_3 keine ausgeprägte Textur wie es bei SnS auf Au oder SnS_2 beobachtet wurde. Der (040)-Reflex ist jedoch auch wie bei der SnS-Schicht auf CdO_xS_y sehr ausgeprägt. Die berechneten Texturkoeffizienten sind in Abbildung 11.59 visualisiert. Sie bestätigen eine leichte Vorzugsorientierung in (040)-Richtung. Gegenüber der SnS-Schicht auf CdO_xS_y liegen die anderen Orientierungen jedoch etwas näher am Wert einer statistischen Verteilung.

11.4.3 Die Bandanpassungen In_2S_3 |SnS und SnS| In_2S_3

Die elektronische Bandanpassung zwischen In_2S_3 und SnS wurde für unterschiedlich hergestellte In_2S_3 -Schichten und in der Abfolge In_2S_3 |SnS und SnS| In_2S_3 untersucht. In den folgenden Abschnitten werden die Grenzflächenexperimente $\text{In}_2\text{S}_3(100^\circ\text{C})$ |SnS, SnS| $\text{In}_2\text{S}_3(\text{RT})$ und SnS| $\text{In}_2\text{S}_3(100^\circ\text{C})$ vorgestellt und diskutiert.

$\text{In}_2\text{S}_3(100^\circ\text{C})$ |SnS

Bei der Charakterisierung der Schichteigenschaften von SnS auf In_2S_3 in Abschnitt 11.4.2 wurde beschrieben, dass es bei der Abscheidung von SnS auf In_2S_3 zu einer Diffusion von Indium in die SnS-Schicht kommt. Aus diesem Grund ist es nicht möglich, bei der Standard-Substrattemperatur von 175 °C, die für die SnS-Abscheidung verwendet wird, eine Indium-freie SnS-Schicht zu erhalten. Weiterhin wurde bei den Vorexperimenten beobachtet, dass bei einer Substrattemperatur von 175 °C eine starke Reevaporation des In_2S_3 auftritt (vergleiche Kapitel 11.4.1). Daher wurde für das Grenzflächenexperiment die Temperatur bei der SnS-Abscheidung von 175 °C auf 150 °C verringert. Die In_2S_3 -Schicht wurde bei einer Substrattemperatur von 100 °C hergestellt.

Die bei der sukzessiven Abscheidung von SnS auf In_2S_3 erhaltenen XP-Spektren sind in Abbildung 11.60 aufgetragen. Zunächst soll die $\text{Sn}3d_{5/2}$ -Emissionslinie näher betrachtet werden. Nach dem ersten Depositionsschritt sind zunächst zwei Komponenten erkennbar, die bis zum dritten Schritt beide an Intensität gewinnen. Bei den weiteren Schritten ist dann jedoch die Komponente bei höherer Bindungsenergie dominant. Die drei Spektren bei denen beide Komponenten gut voneinander unterscheidbar sind, wurden mit zwei Voigt-Funktionen angefitet und sind in Abbildung 11.61 a) gezeigt. Von der Lage der Bindungsenergie kann die Emissionslinie bei der höheren Bindungsenergie

von ca. 486,1 eV SnS zugeordnet werden. Die zweite Komponente liegt bei einer Bindungsenergie von 485,25 eV, so dass es sich hierbei nicht, wie bei den zuvor untersuchten Grenzflächen AZO|SnS oder CdS|SnS in Kapitel 9.5 und 11.1.3, um SnS₂ handelt. Die Bindungsenergie deutet vielmehr auf eine metallische Sn-Komponente hin. Dass sich hierfür jedoch keine Bestätigung im Valenzbandspektrum findet, kann auf die geringe Konzentration des Sn zurückzuführen sein. Die Ursache für die Entstehung von metallischem Zinn könnte durch die Zusammensetzung des Substrats aus unterschiedlichen In_xS_y-Phasen und In begründet sein. Die Bildungsenthalpie von In₂S₃ mit −427 kJ/mol [230] ist deutlich negativer als die des SnS mit −100 kJ/mol [42]. Daher wäre es denkbar, dass nicht oder nicht nur S₂-Moleküle, sondern auch SnS an der Oberfläche des In₂S₃ dissoziiert. Der Schwefel reagiert dann anstatt mit Sn bevorzugt mit In, da dies energetisch begünstigt ist. Zurück bleibt das mit XPS beobachtete elementare Zinn.

Bei der In3d_{5/2}-Linie findet infolge des ersten Abscheideschrittes eine Verschiebung um 100 meV zu geringerer Bindungsenergie statt. Bei den folgenden Bedampfungsschritten verschiebt die Linie weiter zu niedrigeren Bindungsenergien, um insgesamt 70 meV. Zudem ist zu beobachten, dass das In-Signal trotz der verringerten Substrattemperatur auch nach der letzten Abscheidung des SnS nicht vollständig gedämpft wird. Dies wird insbesondere in der Auftragung in Abbildung 11.62 a) deutlich, bei der die Abnahme der In3d_{5/2}-Intensität im Verlauf des Grenzflächenexperimentes gezeigt ist. Trotz der verringerten Substrattemperatur haben offenbar Diffusionsprozesse stattgefunden, die zu einer Anreicherung von Indium an der SnS-Oberfläche führten.

Die Detailspektren der S2p-Emissionslinie zeigen eine nahezu kontinuierliche Verschiebung um insgesamt ca. 600 meV zu niedrigerer Bindungsenergie. Dabei verringert sich die Halbwertsbreite zunächst langsam und von einer Depositionszeit von 10 s zu 18 s sprunghaft. Dies ist besonders deutlich in der normierten Darstellung in Abbildung 11.61 b) erkennbar. Die S2p-Linien des In₂S₃ und des SnS liegen energetisch so dicht beieinander, dass das Vorhandensein beider Komponenten nur anhand der vergrößerten Halbwertsbreite zu erkennen ist.

Für die Zeichnung des Banddiagramms wird die Bandanpassung trotz der Bildung von metallischen Sn als abrupt betrachtet. Hierzu zeigt Abbildung 11.62 b) nochmals die Entwicklung der Bindungs-

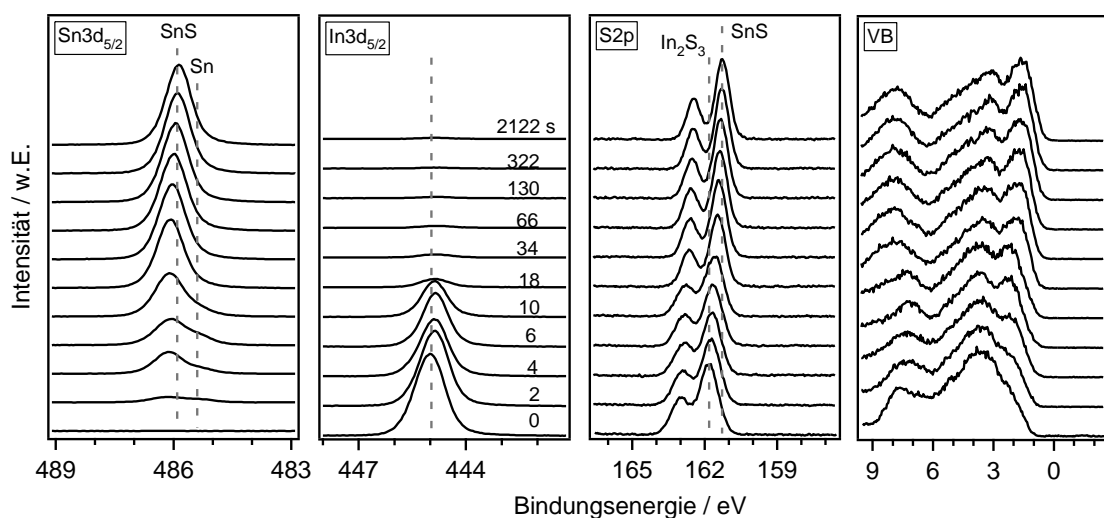


Abbildung 11.60.: XP-Detailspektren der Sn3d_{5/2}-, In3d_{5/2}- und S2p-Emissionslinien sowie die Valenzbandspektren bei sukzessiver Deposition von SnS auf In₂S₃ (100 °C). Die Depositionszeiten sind im Graphen der In3d_{5/2}-Emissionslinie in Sekunden angegeben.

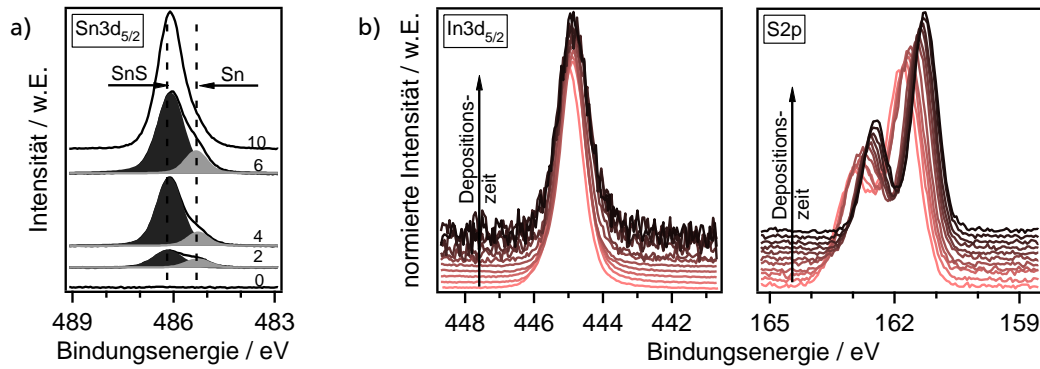


Abbildung 11.61.: a) XP-Detailspektren der Sn3d_{5/2}-Emissionslinie aus Abbildung 11.60 mit mathematischer Anpassung der einzelnen Komponenten. b) Normierte Darstellung der In3d_{5/2}- und S2p-Emissionslinien aller Depositionsschritte aus Abbildung 11.60.

energien aller Emissionslinien als Funktion der Depositionszeit. Es ist eine Verschiebung der In3d_{5/2}- und Sn3d_{5/2}-Emissionslinie um 170 meV zu beobachten, die auf eine Bandverbiegung im Substrat zurückzuführen ist. Die weitere Verschiebung der Sn3d_{5/2}-Emissionslinie um 120 meV wird dagegen durch eine Bandverbiegung im SnS hervorgerufen. Der Valenzbandoffset zwischen In₂S₃ und SnS, der aus dem Bereich paralleler Verschiebung abgelesen werden kann, beträgt 260 meV. Das daraus resultierende Banddiagramm ist in Abbildung 11.63 b) dargestellt. Die Austrittsarbeiten für In₂S₃ und SnS von 4,96 eV und 4,47 eV wurden aus den in Abbildung 11.62 a) abgebildeten UP-Spektren bestimmt. Gegenüber der von Schulmeyer et al. bestimmten Austrittsarbeit von 5,3 eV für thermisch verdampftes RT-In₂S₃ [226] wurde ein geringerer Wert bestimmt. Die Diskrepanz ist dabei wahrscheinlich auf die unterschiedliche Substrattemperatur und die daraus resultierenden Unterschiede in der Zusammensetzung der Schicht zurückzuführen. Für die Bandlücken wurden Literaturwerte von 1,3 eV für SnS und 1,9 eV [226] für In₂S₃ verwendet. Im Leitungsband tritt eine Diskontinuität von 350 meV auf. Dieser Spike ist vorteilhaft für die Kennwerte der Solarzelle, da im Gegensatz zu dem an der Grenzfläche CdS|SnS beobachteten Cliff keine Einbußen in der Leerlaufspannung zu erwarten sind. Allerdings liegt das Fermi-niveau an der Grenzfläche nahezu in der Bandmitte des SnS und des In₂S₃, so dass aufgrund erhöhter Rekombinationen trotzdem eine Verringerung der Leerlaufspannung möglich ist. Auch die geringe Valenzbanddiskontinuität von nur 300 meV stellt keine optimale Barriere für die im SnS generierten Löcher dar. Dies kann ebenfalls zu einer erhöhten Rekombination an der Grenzfläche beitragen.

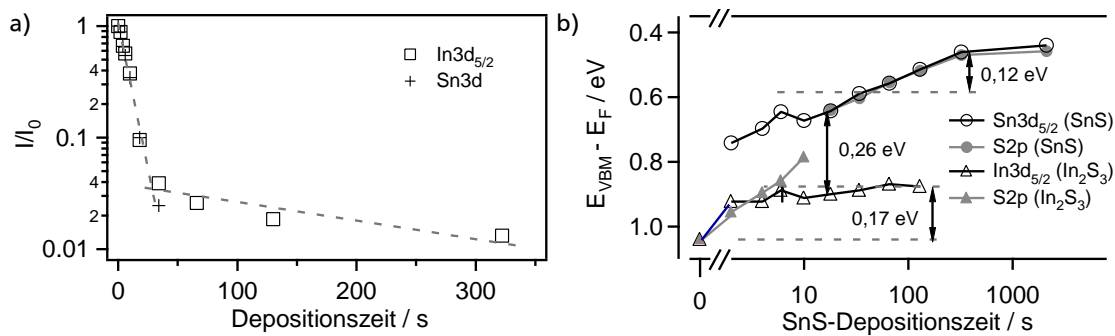


Abbildung 11.62.: a) Die Intensitätsentwicklung der In3d_{5/2} und Sn3d_{5/2}-Emissionslinien beim Grenzflächenexperiment In₂S₃|SnS zeigt die unvollständige Dämpfung der In3d_{5/2}-Intensität. b) Entwicklung der Bindungsenergien der verschiedenen Emissionslinien mit zunehmender SnS-Depositionszeit.

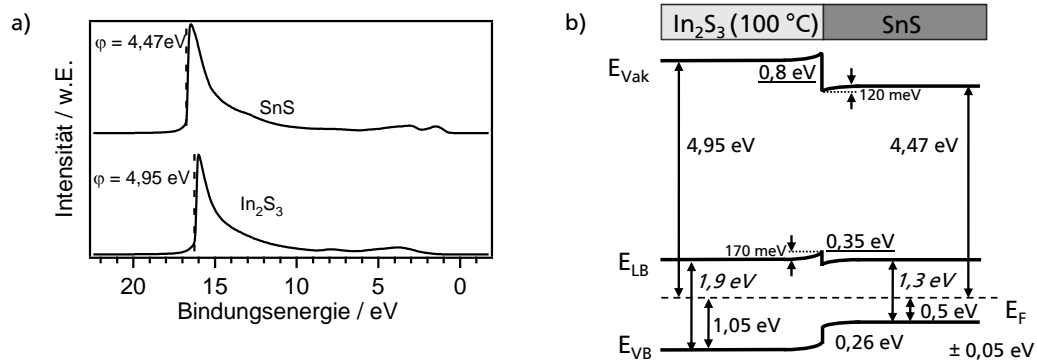


Abbildung 11.63.: a) UP-Spektren des $\text{In}_2\text{S}_3(100^\circ\text{C})$ -Substrats und der SnS-Schicht nach dem letzten Depositionsschritt beim Grenzflächenexperiment $\text{In}_2\text{S}_3(100^\circ\text{C})|\text{SnS}$. b) Bandenanpassung an der Grenzfläche $\text{In}_2\text{S}_3(100^\circ\text{C})|\text{SnS}$. Gemessene Werte sind normal, Literaturwerte kursiv gedruckt und berechnete Werte unterstrichen.

Bandanpassungen zwischen SnS und In_2S_3 sind bisher nicht in der Literatur zu finden. Der hier vorgestellten Materialkombination am nächsten kommt die von Haleem und Ichimura gemessene Anpassung zwischen InS_xO_y und SnS [10]. Aufgrund der höheren Bandlücke von $2,75 \text{ eV}$ für InS_xO_y wurde ein höherer Valenzbandoffset von $0,74 \text{ eV}$ - $0,77 \text{ eV}$ (je nach gewählter SnS-Depositionsmethode) für $\text{In}_2\text{S}_3|\text{SnS}$ bestimmt, der als Lochbarriere von Vorteil ist. Jedoch wurde auch ein Leitungsbandoffset von $0,68 \text{ eV}$ - $0,71 \text{ eV}$ gemessen, der einen Elektronentransport vom SnS ins InO_xS_y verhindert. Durch eine gezielte Einstellung des Sauerstoffgehaltes könnte jedoch die Bandanpassung optimiert werden. Auch durch die Substrattemperatur bei der In_2S_3 -Herstellung kann, wie in Kapitel beschrieben wurde, die Bandanpassung eingestellt werden. RT- In_2S_3 besitzt im Vergleich zu 100°C - In_2S_3 einen um $0,7 \text{ eV}$ größeren Abstand zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum. In Anbetracht des Fermi-Level-Pinnings im SnS besteht daher die Möglichkeit, dass sich ein anderer Leitungsbandoffset (kleinerer Spike oder sogar Cliff) einstellt. Die genaue Leitungsbanddiskontinuität ist jedoch abhängig von der tatsächlichen Bandlücke der bei Raumtemperatur hergestellten In_2S_3 -Schicht, der Höhe des Grenzflächendipols und der Stärke des Fermi-Level-Pinnings und sollte experimentell überprüft werden.

SnS| In_2S_3 (RT)

Für den Bau von SnS-Solarzellen in Substratkonfiguration wurde ebenfalls die Bandanpassung in umgekehrter Richtung, also $\text{SnS}|\text{In}_2\text{S}_3$, untersucht. Hierzu wurde eine SnS-Schicht ($T_{\text{Substrat}} = 175^\circ\text{C}$, $T_{\text{Tiegel}} = 580^\circ\text{C}$, Abstand Substrat-Tiegel 125 mm) präpariert und darauf In_2S_3 bei RT aufgedampft. Die XP-Spektren der einzelnen Aufdampfschritte sind in Abbildung 11.64 aufgetragen. Nach dem ersten Aufdampfschritt tritt unmittelbar eine Verschiebung der $\text{Sn}3d_{5/2}$ - und $\text{S}2p$ -Emissionslinie um ca. 200 meV zu geringerer Bindungsenergie auf. Diese wird beim weiteren Verlauf der Bedampfung wieder vollständig aufgehoben. Ein ähnliches Verhalten wurde in Kapitel 11.1.3 bei der Deposition von CdS auf SnS beobachtet. Aufgrund der Tatsache, dass das Experiment bei Raumtemperatur durchgeführt wurde, ist es unwahrscheinlich, dass eine Dotierung der SnS-Schicht durch Schwefelüberschuss ursächlich für die anfängliche Verschiebung ist. Auch würde Indium im SnS als Akzeptor wirken, jedoch wurde auch bei der Untersuchung der $\text{In}_2\text{S}_3|\text{SnS}$ -Proben kein Hinweis auf die Substitution von Sn durch In festgestellt. Beim Verdampfen von In_2S_3 liegt ebenso wie beim Verdampfen von CdS Schwefel in der Gasphase vor. Wie bereits erwähnt, verdampft In_2S_3 im ersten Schritt nach folgender Reaktionsgleichung $\text{In}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{In}_2\text{S} + \text{S}_2$, bevor In_2S_3 im zweiten Schritt kongruent verdampft [224]. Der in der Gasphase angebotene Schwefel kann an der SnS-Oberfläche adsorbiert werden.

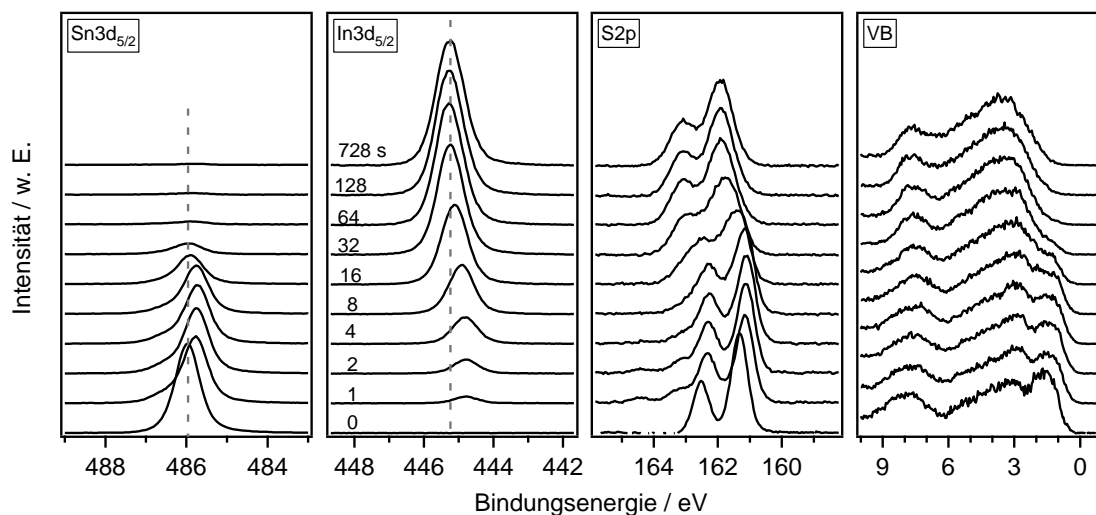


Abbildung 11.64.: XP-Detailspektren der $\text{Sn}3d_{5/2}$ -, $\text{In}3d_{5/2}$ - und $\text{S}2p$ -Emissionslinien sowie die Valenzbandspektren bei der sukzessiven Abscheidung von In_2S_3 (RT) auf SnS . Die Depositionszeiten sind im Graphen der $\text{In}3d_{5/2}$ -Emissionslinie gezeigt.

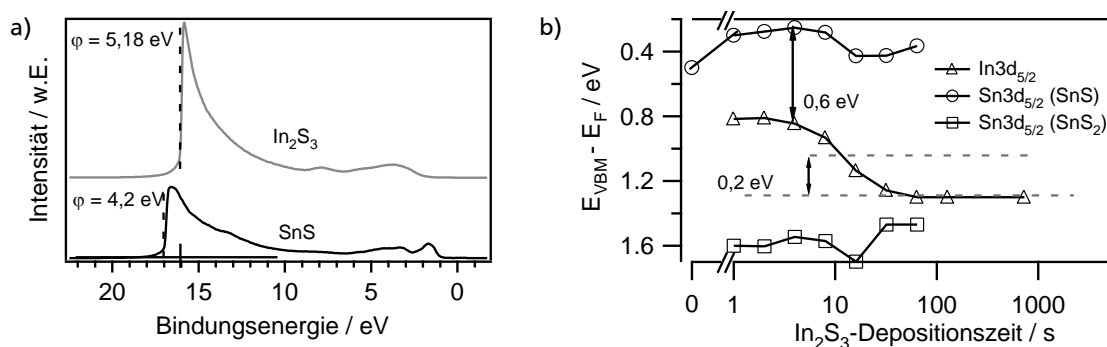


Abbildung 11.65.: a) UP-Spektren des SnS -Substrats und der In_2S_3 (RT)-Schicht nach dem letzten Depositionsschritt beim Grenzflächenexperiment $\text{SnS}|\text{In}_2\text{S}_3$ (RT). b) Entwicklung der Bindungsenergien der verschiedenen Emissionslinien bei der sukzessiven Abscheidung von In_2S_3 (RT) auf SnS .

Durch einen Ladungstransfer zwischen SnS und den Adsorbaten entsteht die Bandverbiegung im SnS . Zudem reagiert das SnS mit dem Schwefel zu SnS_2 , wie am Auftreten einer zweiten Komponente im $\text{Sn}3d_{5/2}$ -Spektrum nach dem ersten Bedampfungsschritt zu erkennen ist. Die Tatsache, dass die Verschiebung der zu SnS gehörenden Linien wieder vollständig kompensiert wird, könnte darauf zurückzuführen sein, dass bei der Abscheidung des In_2S_3 auch elementares Indium im In_2S_3 enthalten ist. Dieses könnte mit den Schwefeladsorbaten reagieren und so die Bandverbiegung im SnS reduzieren.

Die $\text{In}3d_{5/2}$ -Linie zeigt eine Verschiebung von insgesamt ca. 480 meV zu höherer Bindungsenergie, wobei der Großteil dieser Verschiebung zwischen vier und 64 Sekunden Bedampfungszeit erfolgt. Abbildung 11.65 zeigt noch einmal die Verschiebung der einzelnen Emissionslinien. Daraus kann im Bereich der parallelen Verschiebung der $\text{Sn}3d_{5/2}$ - und $\text{In}3d_{5/2}$ -Emissionslinien ein Valenzbandoffset von 0,6 eV abgelesen werden. Im In_2S_3 bleibt eine Bandverbiegung von 200 meV. Aus den UP-Spektren in Abbildung 11.65 wurden die Austrittsarbeiten von 4,2 eV für SnS und 5,2 eV für In_2S_3 ermittelt. Die Austrittsarbeit des In_2S_3 ist dabei um 300 meV höher als für die 100 °C In_2S_3 -Proben und in guter Übereinstimmung mit dem Wert von 5,3 eV von Schulmeyer et al. [226]. Mit den Aus-

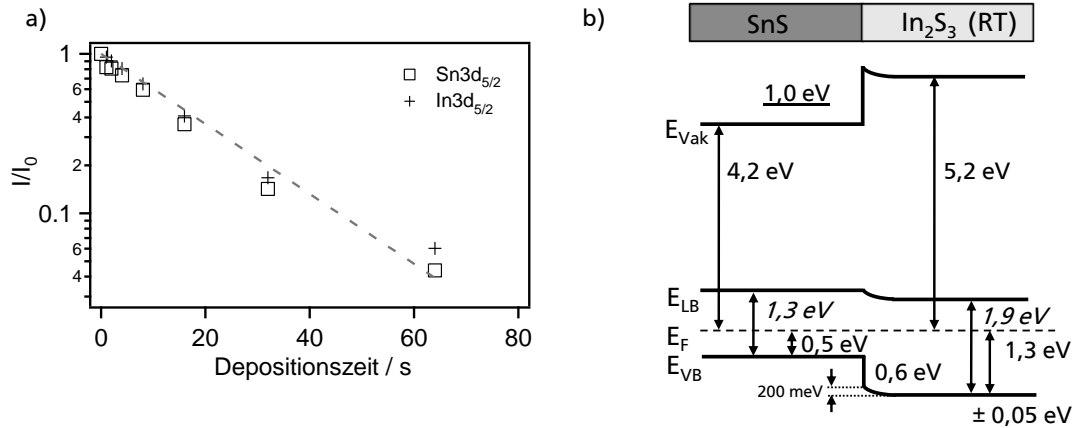


Abbildung 11.66.: Bandanpassung an der Grenzflächen $\text{SnS}|\text{In}_2\text{S}_3$ (RT). Gemessene Werte sind normal, Literaturwerte kursiv gedruckt und berechnete Werte unterstrichen.

trittsarbeiten kann das Banddiagramm vervollständigt werden. Wie in Abbildung 11.66 deutlich wird, ist der Valenzbandoffset von 0,6 eV größer und damit vorteilhafter verglichen mit der Grenzfläche $\text{In}_2\text{S}_3(100^\circ\text{C})|\text{SnS}$. Mit einer Bandlücke von 1,9 eV läge sogar eine sehr gute Bandanpassung im Leitungsband vor. Eine etwas höhere Bandlücke würde einen Spike im Leitungsband bedeuten und somit eine noch vorteilhaftere Bandanpassung. Die Grenzfläche $\text{SnS}|\text{InS}(\text{RT})$ ist damit geeigneter für den Bau einer Solarzelle als die zuvor besprochene Grenzfläche $\text{In}_2\text{S}_3(100^\circ\text{C})|\text{SnS}$.

$\text{SnS}|\text{In}_2\text{S}_3$ (100 °C)

Zuletzt soll die Bandanpassung an der Grenzfläche zwischen SnS und bei 100 °C hergestelltem In_2S_3 betrachtet werden. Die SnS -Schicht wurde wie beim Grenzflächenexperiment $\text{SnS}|\text{In}_2\text{S}_3$ (RT) in der PVD-Kammer des DAISY-SOL vorbereitet ($T_{\text{Substrat}} = 175^\circ\text{C}$, $T_{\text{Tiegel}} = 580^\circ\text{C}$, Abstand Substrat-Tiegel 125 mm). Die schrittweise Abscheidung von In_2S_3 erfolgte, wie bereits erwähnt, bei einer Substrattemperatur von 100 °C. Die Detailspektren der XPS-Charakterisierung, die nach jedem Bedampfungsschritt gemessen wurden, sind in Abbildung 11.67 dargestellt. Auch hier zeigt sich wie bei der Grenzfläche $\text{SnS}|\text{In}_2\text{S}_3$ (RT) nach dem ersten Depositionsschritt eine Verschiebung der $\text{Sn}3d_{5/2}$ - und $\text{S}2p$ -Emissionslinien zu geringeren Bindungsenergien. Die Verschiebung ist in diesem Experiment jedoch größer und beträgt 400 meV. Ursächlich für diesen Unterschied könnte das geheizte SnS -Substrat sein. Durch die thermische Energie könnte einerseits die Adsorption von Schwefelmolekülen verstärkt stattfinden. Möglicherweise findet aber auch eine Diffusion des Schwefels in die SnS -Schicht statt. Die Verschiebung wird bei den nachfolgenden Depositionsschritten im Gegensatz zur Grenzfläche $\text{SnS}|\text{In}_2\text{S}_3$ (RT) auch nicht vollständig kompensiert. Wie in Abbildung 11.68 b) ersichtlich ist, bleibt eine Nettoverschiebung von 150 meV zu geringeren Bindungsenergien bestehen. Weiterhin ist ebenfalls eine zweite Komponente bei höherer Bindungsenergie zu beobachten, die auch auf die Bildung von SnS_2 zurückzuführen ist.

Ein weiterer Unterschied zur Grenzfläche mit RT- In_2S_3 fällt bei Betrachtung der $\text{In}3d_{5/2}$ -Linie auf. Im Gegensatz zu einer Netto-Verschiebung von 200 meV zu höheren Bindungsenergien, tritt hier eine Netto-Bandverbiegung von 120 meV zu geringeren Bindungsenergien auf. Aus Abbildung 11.68, die diese Verschiebung zeigt, kann auch der Valenzbandoffset von 670 meV im Bereich der parallelen Verschiebung der In_2S_3 - und SnS -Emissionslinien extrahiert werden.

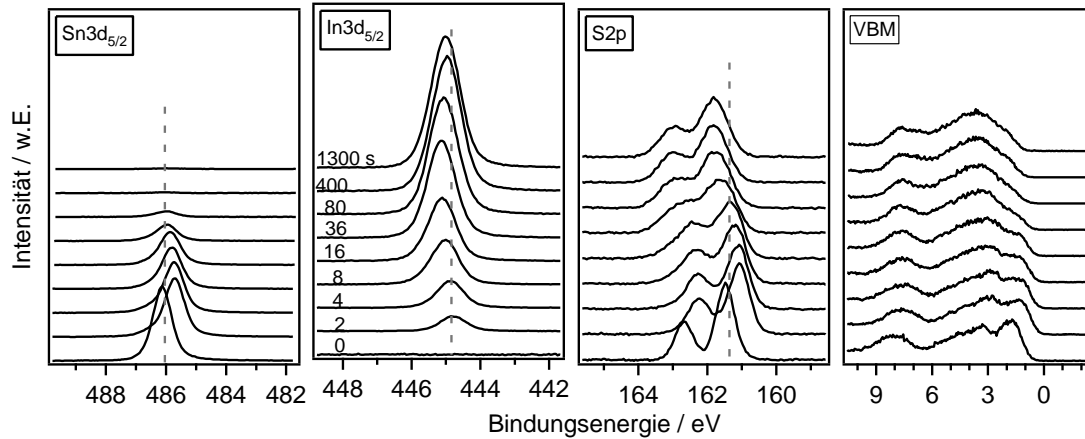


Abbildung 11.67.: XP-Detailspektren der $\text{Sn}3d_{5/2}$, $\text{In}3d_{5/2}$ und $\text{S}2p$ -Emissionslinien sowie des Valenzbandmaximums bei der sukzessiven Abscheidung von In_2S_3 (100°C) auf SnS . Die Depositionszeiten sind im Graphen der $\text{In}3d_{5/2}$ -Emissionslinie gezeigt.

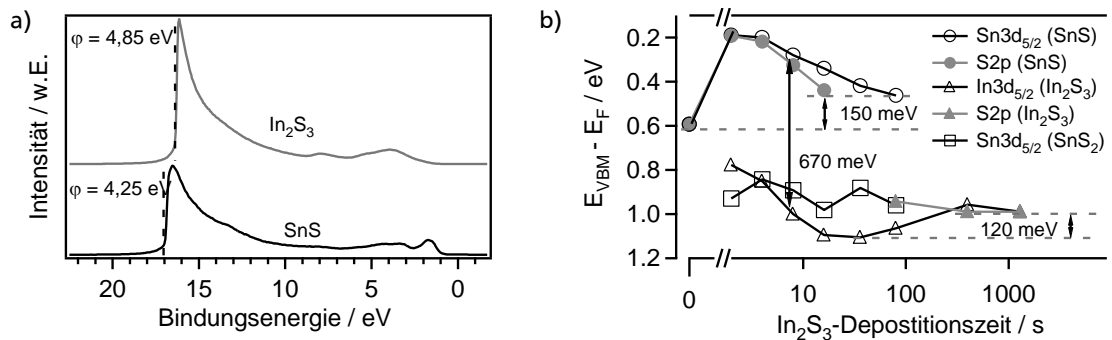


Abbildung 11.68.: a) UP-Spektren des SnS -Substrats und der 100°C - In_2S_3 -Schicht nach dem letzten Depositionsschritt sowie b) die Entwicklung der Bindungsenergien der verschiedenen Emissionslinien bei der sukzessiven Abscheidung von In_2S_3 (100°C) auf SnS .

Die UP-Spektren der SnS und In_2S_3 -Schicht sind in Abbildung 11.68 aufgetragen. Die SnS -Schicht besitzt auch hier eine Austrittsarbeit von $4,2\text{ eV}$, während für In_2S_3 im Vergleich zur $\text{RT-In}_2\text{S}_3$ -Probe ein geringerer Wert von $4,9\text{ eV}$ erhalten wurde. Dieser steht aber in guter Übereinstimmung mit der Austrittsarbeit der In_2S_3 -Schicht beim Grenzflächenexperiment $\text{In}_2\text{S}_3(100^\circ\text{C})|\text{SnS}$. Abbildung 11.69 zeigt die mit diesen Werten gezeichnete Bandanpassung zwischen SnS und In_2S_3 . Die Leitungsband- und Valenzbandoffsets sind nahezu identisch wie bei der Bandanpassung $\text{SnS}|\text{In}_2\text{S}_3(\text{RT})$ und positiv für die Solarzellenfunktion. Allerdings zeigt die Bandverbiegung in beiden Materialien in die für die Solarzelle ungünstige Richtung.

11.4.4 Solarzellen

Die $\text{AZO}|\text{In}_2\text{S}_3|\text{SnS}$ -Proben wurden mit $1\times 1\text{ mm}$ sowie $2\times 2\text{ mm}$ großen Goldrückkontakten zu Solarzellen vervollständigt. Die besten Stromdichte-Spannungs-Charakteristiken der SnS -Solarzellen mit bei unterschiedlicher Substrattemperatur hergestellten In_2S_3 -Puffern sind in Abbildung 11.70 dargestellt.

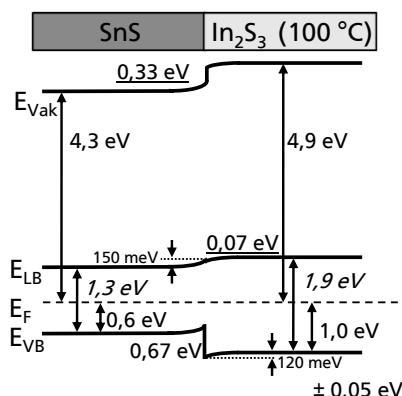


Abbildung 11.69.: Bandanpassung an der Grenzfläche SnS/In₂S₃ (100 °C). Gemessene Werte sind normal, Literaturwerte kursiv gedruckt und berechnete Werte unterstrichen.

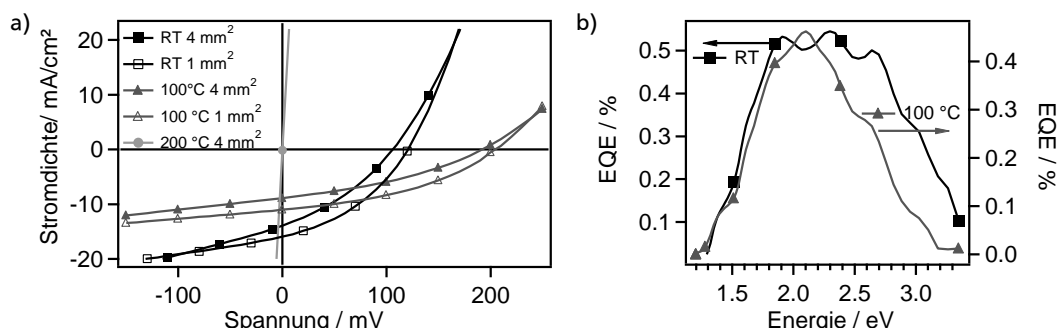


Abbildung 11.70.: a) Stromdichte-Spannungs-Kennlinien und b) externe Quanteneffizienz der SnS-Solarzellen mit In₂S₃ Pufferschicht, die bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellt wurde.

Wie aufgrund der schlechten Morphologie in Abschnitt 11.4.1 vorhergesagt, zeigen die Solarzellen mit In₂S₃-Pufferschichten, die bei 200 °C abgeschieden wurden, ein ohmsches Verhalten. Selbst für die 1x1 mm großen Solarzellen konnte keine Diodencharakteristik beobachtet werden. Dagegen ist für die Solarzellen mit RT als auch für die mit 100 °C In₂S₃-Pufferschicht ein gleichrichtendes Verhalten bei beiden Solarzellengrößen erkennbar. Die Solarzelle mit RT-Puffer zeigt dabei eine höhere Kurzschlussstromdichte, während die mit 100 °C In₂S₃-Puffer eine höhere Leerlaufspannung besitzt. Dieser Unterschied ist nicht nur bei den besten Solarzellen zu beobachten, deren Kennwerte in Tabelle 11.5 gegenübergestellt sind. Auch bei der Betrachtung der aus allen Solarzellen gemittelten Kennwerte, die in Tabelle 11.6 aufgelistet sind, bleibt dieser Unterschied bestehen. Unter Berücksichtigung der in Abschnitt 11.4.3 bestimmten Bandanpassung In₂S₃(100 °C) | SnS kann dieses Verhalten erklärt werden. Im Falle der 100 °C In₂S₃-Pufferschicht wurde ein geringer Valenzbandoffset zwischen In₂S₃ und SnS beobachtet, der zu einer erhöhten Rekombination der im SnS erzeugten Löcher mit den Majoritätsladungsträgern im In₂S₃ führen kann. Durch die Herstellung von In₂S₃ bei RT kann wie in Abschnitt 11.4.1 gezeigt der Abstand zwischen Fermi-niveau und Valenzband im In₂S₃ vergrößert werden. Dadurch rutscht das Leitungsband unter der Annahme, dass die Bandlücke unverändert ist, näher ans Fermi-niveau und die Leitungsbanddiskontinuität zwischen In₂S₃ und SnS verringert sich. Demzufolge bestätigen die Banddiagramme den experimentell beobachteten höheren Kurzschlussstromdichte für die Solarzellen mit RT-In₂S₃-Puffer.

Für die besten 4 mm² Solarzellen der Proben mit RT und 100 °C In₂S₃-Schicht ist die externe Quanteneffizienz in Abbildung 11.70 b) gezeigt. Die integrale EQE, die für die Berechnung des Kurzschluss-

Tabelle 11.5.: Kennwerte der besten 1 mm² großen SnS-Solarzellen mit verschiedenen Pufferschichten

	RT-In ₂ S ₃	100 °C-In ₂ S ₃	RT-In ₂ S ₃ -belüftet	CdS In ₂ S ₃	CdS
η [%]	0,73	0,90	0,83	0,87	0,58
FF [%]	37,7	40,2	41,1	36,7	40,0
j_{SC} [mA/cm ²]	15,9	11,0	17,0	13,0	8,0
U_{OC} [mV]	121	204	119	182	180

Tabelle 11.6.: Mittlere Kennwerte der SnS-Solarzellen mit In₂S₃-Puffer

Pufferschicht(en)	Zellgröße [mm ²]	η [%]	FF [%]	j_{SC} [mA/cm ²]	U_{OC} [mV]
RT In ₂ S ₃	1	0,44 ± 0,17	33,8 ± 3,4	13,9 ± 2,5	91 ± 21
	4	0,27 ± 0,10	28,3 ± 2,5	13,1 ± 1,8	69 ± 18
100 °C In ₂ S ₃	1	0,52 ± 0,20	32,5 ± 4,3	11,5 ± 0,7	135 ± 41
	4	0,22 ± 0,15	26,5 ± 3,4	10,5 ± 1,0	77 ± 45
RT-In ₂ S ₃ -belüftet	1	0,66 ± 0,26	37,8 ± 5,9	16,6 ± 0,4	100 ± 34
	4	0,49 ± 0,16	32,3 ± 4,0	15,2 ± 0,5	97 ± 18
CdS In ₂ S ₃	1	0,63 ± 0,20	36,1 ± 0,4	11,4 ± 1,4	149 ± 30
	4	0,48 ± 0,22	34,0 ± 4,2	9,9 ± 1,4	134 ± 48

stroms verwendet wird, ist auch hier für die Solarzelle mit RT-In₂S₃ höher als für die mit der bei 100 °C hergestellten In₂S₃-Schicht. Zudem fällt auf, dass bei der Solarzelle mit 100 °C In₂S₃-Puffer der Abfall der EQE bereits bei ca. 2,1 eV einsetzt während bei der Solarzelle mit RT-In₂S₃-Puffer der Abfall bei ca. 2,6 eV-2,7 eV beginnt. Dies ist vermutlich auf die unterschiedlichen Bandlücken der RT- und 100 °C In₂S₃-Schicht zurückzuführen. Da kein abrupter Abfall zu beobachten ist, können die im In₂S₃ erzeugten Ladungsträger im Gegensatz zum CdS zumindest teilweise zum Photostrom beitragen. Der langsame Abfall anstelle einer stabilen Quanteneffizienz bis zu einer Energie bis 3,3 eV, der Bandlücke von AZO, könnte auf Rekombination an der Grenzfläche In₂S₃|SnS bzw. AZO|In₂S₃ hindeuten.

Zusätzlich finden sich in den Tabellen 11.5 und 11.6 auch die Kennwerte von Solarzellen, bei denen die bei RT hergestellte In₂S₃-Schicht vor der SnS-Abscheidung der Luftatmosphäre ausgesetzt war. Diese Probe zeigt nochmals bessere Kenndaten als die Solarzelle mit nicht belüfteter In₂S₃-Pufferschicht. Da bei der XPS-Untersuchung einer belüfteten In₂S₃-Schicht, wie in Abschnitt 11.4.1 gezeigt, fast keine Veränderung der Oberfläche beobachtet wurde, ist es fraglich, ob die verbesserten photovoltaischen Eigenschaften auf die Belüftung der In₂S₃-Schicht zurückzuführen sind. Möglicherweise handelte es sich bei dieser Probe auch nur zufällig um eine besonders gute Solarzelle.

Bei den Solarzellen mit In₂S₃-Pufferschicht zeigte sich stets eine große Streuung der Wirkungsgrade. Weiterhin wurden für die 4 mm² großen Solarzellen nur halb so große Wirkungsgrade wie für die kleineren Solarzellen erzielt. Dieser Unterschied wird durch eine starke Verringerung der Leerlaufspannung und des Füllfaktors hervorgerufen, während die Kurzschlussstromdichte sich nur geringfügig verändert. Ursächlich für diesen flächenabhängigen Unterschied und die Streuung sind die im Abschnitt 11.4.1 und 11.4.2 diskutierten In₂S₃-Partikel, die zu Löchern in den Schichten führen. Aufgrund dieser Löcher in der In₂S₃ und/oder SnS-Schicht entstehen sogenannte schwache Dioden, die die Solarzeleigenschaften verringern. Je kleiner die aktive Fläche der Solarzelle, desto größer ist daher die Chance einen Bereich auszuwählen, der wenige dieser Defekte besitzt. Um das Potential der SnS-Schichten mit In₂S₃-Pufferschicht ausschöpfen zu können, ist es daher von grundlegender

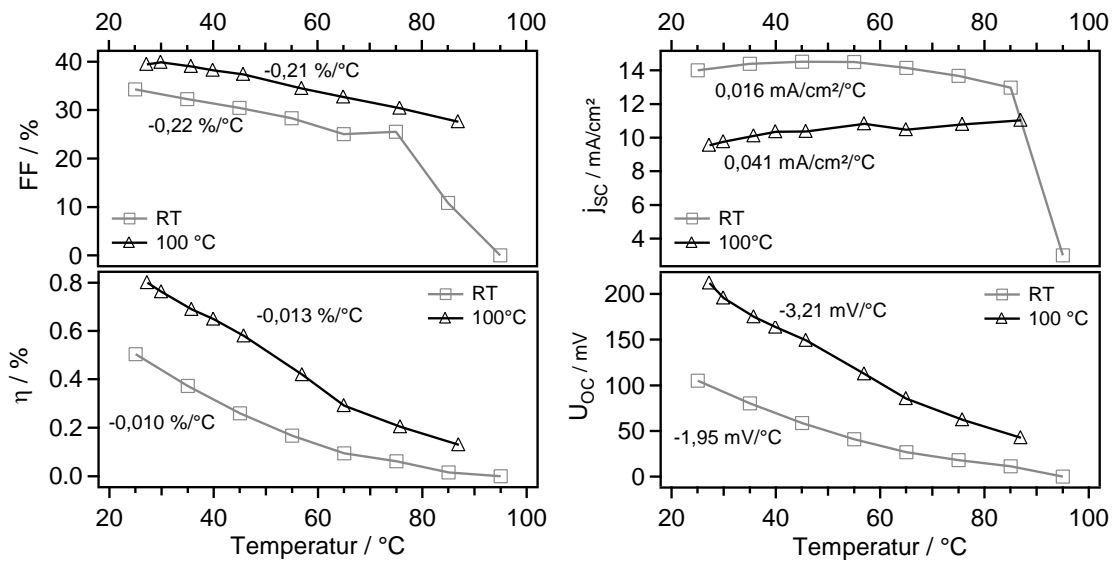


Abbildung 11.71.: Temperaturabhängigkeit der Kennwerte η , FF , U_{oc} , j_{sc} von $AZO|In_2S_3|SnS|Au$ -Solarzellen, deren In_2S_3 -Pufferschicht bei RT bzw. $100^\circ C$ hergestellt wurde.

Notwendigkeit dichte In_2S_3 -Schichten herstellen zu können. Da dies im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war, wurde eine Bauelementstruktur realisiert, in der mit einer dichten CdS-Schicht auf dem AZO-Substrat die Anzahl schwacher Dioden reduziert wird und mit einer darauf bei Raumtemperatur abgeschiedenen In_2S_3 -Schicht die SnS_2 -Bildung unterdrückt und die Bandanpassung verbessert wird. Die Kenndaten dieser $AZO|CdS|In_2S_3(RT)|SnS|Au$ -Solarzelle sind ebenfalls in den Tabellen angegeben und belegen eine Verbesserung der Wirkungsgrade der 4 mm^2 großen Solarzellen gegenüber der $AZO|In_2S_3(RT)|SnS|Au$ -Solarzelle. Zudem fällt beim Vergleich der besten 1 mm^2 großen Solarzellen auf, dass die Leerlaufspannung und damit der Wirkungsgrad gegenüber der RT- In_2S_3 -Probe ohne CdS deutlich verbessert ist, wobei geringe Einbußen im Kurzschlussstrom beobachtet wurden. Die Solarzelle mit der Pufferschichtkombination zeigt zudem auch einen besseren Wirkungsgrad als die $AZO|CdS|SnS|Au$ -Solarzelle, wie in Tabelle 11.5 erkennbar ist. Hier ist insbesondere die Erhöhung der Kurzschlussstromdichte für den verbesserten Wirkungsgrad verantwortlich.

Die temperaturabhängigen Strom-Spannungs-Messungen ergaben einen positiven Temperaturkoeffizienten für die Kurzschlussstromdichte. Bei der Solarzelle mit RT- In_2S_3 verbesserte sich dieser Kennwert bis $55^\circ C$ und bei der Solarzelle mit $100^\circ C$ - In_2S_3 sogar bis $85^\circ C$. Die Extrapolation von U_{oc} zu 0 Kelvin ergab eine Aktivierungsenergie von $1,2\text{ V} \pm 0,1\text{ V}$ für die Solarzelle mit $100^\circ C$ - In_2S_3 und $0,7\text{ V} \pm 0,1\text{ V}$ für die Solarzelle mit RT- In_2S_3 . Die Herstellung der In_2S_3 -Schicht bei $100^\circ C$ scheint somit weniger Defekte und somit geringere Shockley-Read-Hall-Rekombinationen in der Solarzelle zu bewirken als eine bei Raumtemperatur hergestellte In_2S_3 -Schicht. Durch eine genauere Optimierung der Substrattemperatur könnten noch bessere Effizienzen erhalten werden.

11.4.5 Zusammenfassung

Die Untersuchungen zu In_2S_3 zeigten sehr interessante Eigenschaften, die für die SnS-Solarzelle von Vorteil sind. Die Variation der Substrattemperatur bei der In_2S_3 -Deposition durch thermisches Verdampfen zeigte, dass eine gezielte Einstellung des Abstands zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum als auch der Stöchiometrie durch diesen Depositionsparameter möglich ist. Durch Heizen des Substrats wird ein größeres In/S-Verhältnis und ein geringerer Abstand zwischen Fermi-niveau und

Valenzbandmaximum erhalten. Hierdurch kann die Bandanpassung zwischen In_2S_3 und SnS und somit die Umwandlungseffizienz optimiert werden. Bei einer zu hohen Substrattemperatur verschlechtert sich jedoch die Morphologie der In_2S_3 -Schicht durch Löcher, die dann zu Kurzschlüssen in der Solarzelle führen. Insgesamt wurde eine schlechte Haftung der In_2S_3 -Schicht auf dem AZO-Substrat beobachtet. Zudem wurden durch den Depositionsprozess auch In_2S_3 -Partikel auf der Schicht gefunden. Durch die geometrische Abschattung, sowie die schlechte Haftung der Partikel wurden mit dem Durchlichtmikroskop viele Löcher in der Solarzelle beobachtet, die zu hohen Leckströmen und auch vielen Kurzschlüssen in den Solarzellen führten.

Bei Verwendung einer 100°C - In_2S_3 -Schicht wurde gegenüber der RT- In_2S_3 -Schicht zwar eine geringere Kurzschlussstromdichte beobachtet, dafür aber eine höhere Leerlaufspannung. Letztere wird durch die nahezu optimale Leitungsbanddiskontinuität in Form eines Spikes zwischen $\text{In}_x\text{S}_y(100^\circ\text{C})$ und SnS erreicht. Im Falle des Kontakts $\text{In}_x\text{S}_y(\text{RT})|\text{SnS}$ ist hier aufgrund des höheren Abstands zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum im In_2S_3 und dem Fermi-Level-Pinning im SnS ein geringerer Spike oder kleiner Cliff möglich. Die geringere Kurzschlussstromdichte ist vermutlich auf eine höhere Bandlücke der 100°C - In_2S_3 -Schicht, wie die Quanteneffizienzmessungen nahelegen, zurückzuführen. Möglicherweise spielt auch eine geringere Leitfähigkeit der 100°C - In_2S_3 -Schicht eine Rolle, da der Abstand zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum größer ist als bei der RT- In_2S_3 -Schicht.

Bei der Verwendung von $\text{In}_2\text{S}_3|\text{SnS}$ wurde zudem, wie erhofft, keine Bildung von SnS_2 an der Grenzfläche beobachtet. Statt dessen wurde jedoch metallisches Zinn beobachtet. Es wird vermutet, dass aufgrund der Stöchiometrie der In_2S_3 -Schichten In_xS_y mit Anteilen an metallischen Indium vorliegen. Dieses könnte die Dissoziation des SnS verursachen und mit dem Schwefel In_xS_y bilden. Zudem wurde die Diffusion von Indium an die SnS-Oberfläche beobachtet. Dies könnte einerseits zu einer verbesserten Sammlungseffizienz führen, aber auch zu leitfähigen Pfaden die den pn-Kontakt überbrücken und so den Parallelwiderstand verringern.

Aufgrund der schlechten Haftung von In_2S_3 auf AZO wurde eine Bauelementstruktur mit einer $\text{CdS}|\text{In}_2\text{S}_3(\text{RT})$ -Pufferkombination realisiert. Diese zeigte bessere Kennwerte als die Solarzellen mit reiner In_2S_3 - oder reiner CdS-Pufferschicht. Offenbar konnten die Vorteile der dichten CdS-Schicht und die bessere Bandanpassung des $\text{In}_2\text{S}_3|\text{SnS}$ -Kontakts kombiniert werden.

Für den Bau von Substratsolarzellen zeigten sich für die Kontakte $\text{SnS}|\text{In}_2\text{S}_3(100^\circ\text{C})$ und $\text{SnS}|\text{In}_2\text{S}_3(\text{RT})$ ähnliche Banddiskontinuitäten, wobei letztgenannter Kontakt günstigere Bandverbiegungen zeigt. Die Auswirkungen auf die Effizienz der Solarzellen konnte jedoch noch nicht untersucht werden. Ursächlich hierfür ist die Morphologie der SnS-Schicht auf Au, die in Kapitel 10.1.2 beschrieben wurde und häufig zu Kurzschlüssen führte.

11.5 Vergleich der Pufferschichtmaterialien

In diesem Kapitel wurde anhand von Bandanpassungen, Solarzellen und der Analyse der SnS-Schichteigenschaften die Eignung von CdS, CdO_xS_y , SnS_2 und In_2S_3 als Puffermaterialien untersucht. Zu Beginn des Kapitels wurden die wesentlichen Aufgaben der Pufferschicht, nämlich Verhinderung von Leckströmen und die Verbesserung der Bandanpassung, formuliert. Erstere wurde sowohl durch CdS als auch durch CdO_xS_y -Schichten erfüllt. Die Solarzellen einer Probe waren bei Verwendung dieser Pufferschichten sehr homogen und es traten kaum Kurzschlüsse auf. Diese Beobachtung sowie die Untersuchung der Morphologie und Rauheit der beiden Pufferschichten zeigt, dass durch den Sputterdepositionsprozess dichte und glatte Pufferschichten hergestellt wurden, so dass bei Löchern in der

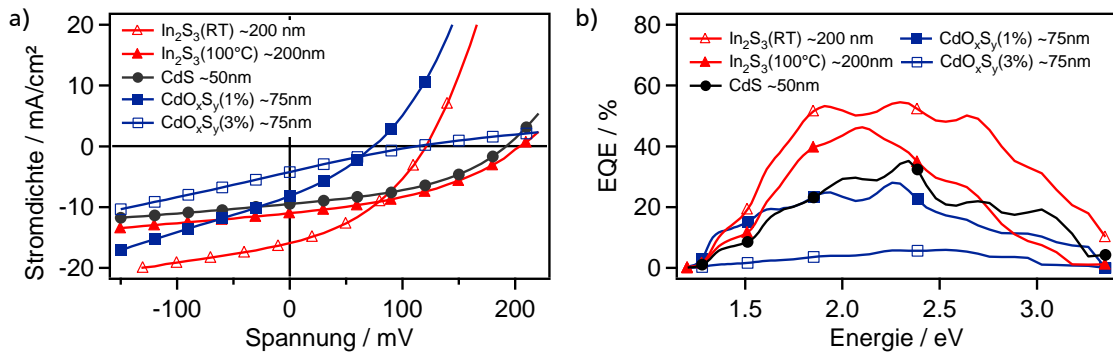


Abbildung 11.72.: Vergleich der Stromdichte-Spannungs-Kennlinien und EQE von Superstratsolarzellen der Bauelementstruktur AZO|Puffer|SnS|Au mit unterschiedlichen Pufferschichten.

SnS-Schicht keine direkten Kontakte zwischen Frontkontakt und Rückkontakt entstanden sind. Im Gegensatz dazu zeigten die Solarzellen einer Probe mit In_2S_3 -Pufferschicht stets eine große Streuung der Kennwerte. Das thermische Verdampfen des In_2S_3 führte wie beim SnS zum Herausspritzen von unverdampften Material, die als große Partikel auf dem Substrat landen. Aufgrund der schlechten Haftung des In_2S_3 auf dem AZO lösten diese sich leicht von der Probe ab, so dass Löcher in der In_2S_3 -Schicht zurückblieben. Diese nicht dichte Pufferschicht führte nur zu einer Erniedrigung der Leckströme gegenüber AZO|SnS|Au-Solarzellen und nicht zu einer nahezu vollständigen Unterdrückung, wie es beim CdS- und CdO_xS_y -Pufferschichten beobachtet wurde.

Die Schichteigenschaften des SnS wurden auch durch die unterschiedlichen Pufferschichten beeinflusst. Während für die SnS-Schichten auf CdS, CdO_xS_y und In_2S_3 zwar ähnliche Korngrößen im Bereich von $0,7\text{-}0,9 \mu\text{m}$ beobachtet wurden, zeigten sich unterschiedliche Vorzugsorientierungen der Körner. Im CdS wurde eine leichte Textur in [111]-Richtung aus XRD-Messungen bestimmt, während auf 3%- CdO_xS_y und 100°C - In_2S_3 die [040]-Richtung als Vorzugsorientierung ermittelt wurde. Da es sich jeweils nur um leichte Texturen handelt, ist der Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften möglicherweise gering. Deutlich andere Eigenschaften der SnS-Schicht wurden jedoch auf dem SnS_2 -Einkristall beobachtet, die vermutlich größeren Einfluss auf die Solarzellenfunktion haben können. Diese konnten jedoch experimentell nicht überprüft werden. Die deutlich größeren Körner der SnS-Schicht lassen, unter Berücksichtigung der Substratsolarzellen mit Gold-Rückkontakt, bei denen eine ähnliche SnS-Morphologie beobachtet wurde, auf einen verbesserten Serienwiderstand schließen [123, 129]. Dieser Einfluss ist vermutlich stärker als die aus der geringeren Mobilität senkrecht zu der ausgeprägten (040)-texturierten SnS-Schicht resultierenden Erhöhung des Serienwiderstands [51, 49].

Die Bandanpassung zwischen den Pufferschichten und SnS sind, wie in Tabelle 11.7 ersichtlich ist, bei nahezu allen untersuchten Kombinationen vorteilhafter als die zwischen AZO und SnS. Eine Ausnahme bildet der Kontakt SnS_2 |SnS bei der ein ähnlich hoher Leitungsbandoffset von $0,93 \text{ eV}$ beobachtet wurde. Nur intrinsisches SnS_2 kommt daher als Pufferschicht in Frage, da dann der Leitungsbandoffset reduziert werden kann, wobei in Anbetracht des Serienwiderstandes die Schichtdicke sehr gering gehalten werden muss. Von Vorteil ist zudem, dass keine Grenzflächenphase zwischen SnS_2 und SnS entstanden ist. Für CdS|SnS wurde eine deutlich geringere Leitungsbanddiskontinuität von $0,4 \text{ eV}$ bestimmt. Trotzdem ist noch immer mit einer starken Verringerung der Leerlaufspannung zu rechnen. Für CdO_xS_y |SnS wurde hingegen ein Leitungsbandoffset von 0 eV berechnet. Theoretisch sollte somit eine höhere Leerlaufspannung als mit CdS möglich sein. Wie die Kennlinien der besten

Solarzellen mit den unterschiedlichen Pufferschichten in Abbildung 11.72 zeigen, wurde dies jedoch nicht experimentell bestätigt. Dieser Umstand ist auf den sehr hohen Serienwiderstand der CdO_xS_y -Schicht zurückzuführen. Dieser bewirkt auch eine geringe Kurzschlussstromdichte, für die aufgrund der höheren Bandlücke des CdO_xS_y gegenüber CdS eine Verbesserung erwartet wurde. Vielversprechend zeigte sich auch die Bandanpassung $\text{In}_2\text{S}_3(100^\circ\text{C})|\text{SnS}$, bei der ein Spike im Leitungsband von 350 meV ermittelt wurde. Zudem wurde, wie erhofft, kein SnS_2 an der Grenzfläche gebildet, was vermutlich in Zusammenhang mit metallischem In in der In_2S_3 -Schicht steht. Die Bandanpassung und die Solarzellenfunktion kann, wie in Abbildung 11.72 ersichtlich, durch die Substrattemperatur bei der In_2S_3 -Schichtabscheidung beeinflusst werden. In_2S_3 bietet damit großes Potential für die SnS-Solarzellen. Durch eine Optimierung der Bandanpassung, der In_2S_3 -Morphologie und der In_2S_3 -Schichtdicke ist eine weitere Verbesserung der Solarzelle möglich.

Zusätzlich wurden in diesem Kapitel auch die Bandanpassung zwischen Puffer und Absorber für Substratsolarzellen untersucht. Die SnS-Schicht wurde hierfür auf Gold abgeschieden, so dass eine Vorzugsorientierung in [010]-Richtung im SnS vorlag (vergleiche Kapitel 10.1.2). Die Abscheidung von CdS als auch von In_2S_3 führte zunächst stets zu einer Bandverbiegung des SnS zu niedrigeren Bindungsenergien. Es wird vermutet, dass der in der Gasphase vorhandene Schwefel von der SnS-Schicht absorbiert wird und ein Ladungstransfer zwischen dem SnS und den Adsorbaten stattfindet. Bei der weiteren Abscheidung findet in allen Fällen eine Verschiebung zurück zu höheren Bindungsenergien statt, wobei die anfängliche Verschiebung vollständig oder nur zum Teil kompensiert wird. Bei allen Grenzflächen resultiert jedoch eine verbesserte Anpassung der Leitungsbänder als für die Superstratkonfiguration beobachtet wurde. Die Substratkonfiguration könnte daher die geeignetere Bauweise für SnS-Solarzellen sein. Bei Verwendung von Au als Rückkontakt müsste jedoch wie in Abschnitt 10.4 besprochen eine Verbesserung der SnS-Morphologie erfolgen.

Da eine Bandverbiegung im SnS nur beobachtet wurde, wenn wie eben besprochen eine schwefelhaltige Verbindung auf SnS abgeschieden wurde oder an der Grenzfläche keine Bildung von SnS_2 stattfindet, ist es möglich, dass das Fermi-Level-Pinning in Zusammenhang mit der SnS_2 -Grenzflächenphase steht. Da jedoch auch die beobachteten Bandverbiegungen 200 meV nicht überschritten, muss von Defekten im oder auf dem SnS ausgegangen werden, die die Verschiebung des Fermi-niveaus limitieren. Um ein weiteres Verständnis zur Defektchemie in SnS zu erlangen, sind weitere Untersuchungen dringend notwendig.

Tabelle 11.7.: Übersicht zu den Grenzflächenexperimenten zwischen SnS und den Pufferschichten CdS, CdO_xS_y , SnS_2 und In_2S_3 . Für jeden Kontakt sind die gemessenen Valenzbandoffsets ($\pm 0,05$ eV), die berechneten Leitungsbandoffsets und die beobachteten Grenzflächenphasen angegeben.

Kontakt	ΔE_{LB} [eV]	ΔE_{VB} [eV]	Grenzflächen- phasen	weitere Besonderheiten
CdS SnS	-0,4	1,5	SnS_2	–
SnS CdS(Sputtern)	0,1	-1,2	SnS_2	Adsorption von S-Molekülen
SnS CdS(PVD)	0,08	-1,2	SnS_2	Adsorption von S-Molekülen
CdO_xS_y SnS	0,0	1,3	SnO_2 u/o SnS_2	Veränderung CdOS
SnS_2 SnS	-0,93	1,73	–	–
$\text{In}_2\text{S}_3(100^\circ\text{C})$ SnS	0,35	0,26	Sn	In-Diffusion ins SnS
SnS In_2S_3 (RT)	0,0	-0,6	SnS_2	Adsorption von S-Molekülen
SnS $\text{In}_2\text{S}_3(100^\circ\text{C})$	-0,07	-0,67	SnS_2	Adsorption von S-Molekülen

Teil IV.

Zusammenfassung und Ausblick



12 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die thermische Verdampfung von SnS zunächst durch den Aufbau einer den Anforderungen entsprechenden Vakuumkammer für den Depositionsprozess ermöglicht. Die Prozessparameter wurden variiert und ihr Einfluss auf die SnS-Schichteigenschaften sowie auf die Solarzeleigenschaften untersucht. Nach der Optimierung des Prozesses wurden die Bandanpassungen zwischen SnS und unterschiedlichen Frontkontakten, Rückkontakten und Pufferschichten durch Grenzflächenexperimente bestimmt, um die Eignung für den Einsatz in SnS-Solarzellen zu überprüfen. Das SnS-Wachstum und die Schichteigenschaften auf den verschiedenen Materialien wurde ebenfalls untersucht. Durch den Bau von Solarzellen konnte der Einfluss der Bandanpassung und der SnS-Schichteigenschaften auf die Kennwerte der Solarzelle analysiert werden. In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der Optimierung des Verdampfungsprozesses und der Analyse der Bauelementstrukturen zusammengefasst.

12.1 Thermisches Verdampfen von SnS

Mit dem gewählten Prozess der thermischen Verdampfung für die Herstellung dünner SnS-Schichten konnten in dieser Arbeit Umwandlungseffizienzen von bis zu 1,6 % erzielt werden. Im Vergleich zu der bisher besten SnS-Solarzelle mit thermisch verdampftem SnS, die einen Wirkungsgrad von 0,29 % [9] zeigte, konnte eine deutliche Verbesserung erreicht werden. Auch im Vergleich zu anderen SnS-Depositionsmethoden, mit denen die bisher höchsten Wirkungsgrade von 2,04 % (pulsed CDV) [7] und 2,1 % (RF-Magnetronspattern) [78] erreicht wurden, schneidet die 1,6 % Solarzelle gut ab. Die theoretisch mögliche Umwandlungseffizienz von 26 % liegt jedoch in weiter Ferne.

In Kapitel 8 konnte gezeigt werden, dass die Effizienz der SnS-Solarzellen ganz entscheidend von den Variablen des Verdampfungsprozesses abhängig ist. In der folgenden Auflistung sind diese Variablen mit ihren Auswirkungen zusammengefasst.

- Mit zunehmender **SUBSTRATTEMPERATUR** wurde in Kapitel 8.3 eine Verbesserung der Morphologie durch den Wechsel von zweidimensionalen plättchenförmigen Körnern zu größeren quaderförmigen Körnern beobachtet. Auch die Kristallinität verbesserte sich, während eine Veränderung der Zusammensetzung und der Dotierung ausblieb. Für die Solarzellen haben diese Veränderungen eine Verringerung des Serienwiderstandes und/oder eine Erhöhung des Parallelwiderstands zur Folge und damit in erster Linie eine Verbesserung der Kurzschlussstromdichte aber auch der Leerlaufspannung, des Füllfaktors und damit auch des Wirkungsgrads.
- Für die **TIEGELTEMPERATUR** konnte kein Einfluss auf das Sn/S-Verhältnis und die Dotierung festgestellt werden (Kapitel 8.4).
- Eine Variation des **ABSTANDES ZWISCHEN SUBSTRAT UND TIEGEL** führte zu keiner Änderung der Zusammensetzung und Dotierung (Kapitel 8.5). Es konnte auch kein Zusammenhang zwischen dem Abstand und den Solarzellenkennwerten beobachtet werden.

- Die **TIEGELGEOMETRIE** beeinflusst die Morphologie der SnS-Schichten (Kapitel 8.1). Durch Herausspritzen von unverdampftem SnS-Material wurden bei Verwendung eines Tiegels mit einer 1 cm Tiegelöffnung große Partikel auf der SnS-Schicht beobachtet. Aufgrund der Tatsache, dass die Effusionsquelle nicht senkrecht unter dem Substrat, sondern mit einem Winkel von 14° ausgerichtet ist, entstehen so durch eine geometrische Abschattung Löcher in der SnS-Schicht, die zu Leckströmen in der Solarzelle führen. Durch Quarzwolle auf dem SnS-Pulver im Tiegel konnte dieser Effekt gemindert aber nicht vollständig verhindert werden. Dies ist nur durch einen Tiegel mit Knudsenaufsatz möglich, bei dem sich aufgrund einer inhomogenen Temperaturverteilung jedoch SnS unterhalb des Aufsatzes ansammelte.
- Eine weitere Variable des Verdampfungsprozesses ist das **AUSGANGSMATERIAL** (Kapitel 8.2). Hier wurden qualitativ unterschiedliche SnS-Pulver und Granulate eingesetzt. Ein entscheidender Punkt ist der Schwefelgehalt im Pulver, der eine thermische Vorbehandlung des Pulvers nötig macht, bei dem der überschüssige Schwefel verdampft wird. Ohne eine thermische Vorbehandlung findet ein Koevaporationsprozess von SnS und S_2 statt, bei dem nicht stöchiometrische SnS_x -Schichten entstehen.

Für die Herstellung einer qualitativ hochwertigen SnS-Schicht ist somit eine hohe Substrattemperatur und ein vorbehandeltes SnS-Pulver notwendig. Zudem sollte eine Hot-lip-Effusionszelle mit Knudsenaufsatz verwendet werden, um das Herausspritzen von SnS-Partikeln sowie eine Ablagerung des SnS unterhalb des Aufsatzes zu verhindern.

Durch nachträgliche Temperaturbehandlungen der SnS-Schicht im Vakuum oder unter Stickstofffluss konnten keine Verbesserungen der Umwandlungseffizienzen beobachtet werden.

12.2 Bauelementstrukturen

In dieser Arbeit wurden SnS-Solarzellen mit unterschiedlichen Materialabfolgen untersucht. Zur Evaluierung der Einflüsse, die für die erhaltenen Solarzellenkennwerte verantwortlich sind, wurden die Bandanpassungen der Materialien zu SnS sowie die Schichteigenschaften des SnS untersucht.

Die einfachste Superstratstruktur $AZO|SnS|Au$ führte zu geringen Umwandlungseffizienzen von kleiner 0,12 %. Als Ursache hierfür konnten einerseits die SnS-Partikel und damit verbundene Löcher, die während der SnS-Abscheidung entstehen, aber auch der hohe Leitungsbandoffset von 0,9 eV zwischen AZO und SnS identifiziert werden. Diese verringern den Parallelwiderstand und damit die Leerlaufspannung der Solarzelle. Negativ auf die Leerlaufspannung wirkt sich auch die Barrierenhöhe am Rückkontakt aus, die 0,3 eV beträgt. Aus temperaturabhängigen Strom-Spannungs-Messungen wurde zudem eine Aktivierungsenergie bestimmt, die deutlich geringer als die Bandlücke ist, was auf Rekombinationen über Defekte hindeutet. Diese Defekte stehen möglicherweise in Zusammenhang mit der SnS_2 -Grenzflächenphase.

Um die Leckströme zu verringern, wurde eine zusätzliche Pufferschicht zwischen AZO und SnS eingefügt. Hierzu wurden in Kapitel 11 CdS , CdO_xS_y , SnS_2 und In_2S_3 untersucht. Eine übermäßige Steigerung der Leerlaufspannung konnte aufgrund der Beibehaltung des AZO-Frontkontaktes und Au-Rückkontaktes nicht erwartet werden, jedoch kann das Potential der Pufferschichten eingeschätzt werden. Die dichten CdS -Schichten verhindern Leckströme effektiv und erhöhen die Leerlaufspannung auf 200 mV. Es konnte durch *EQE*-Messungen an SnS-Solarzellen mit verschiedenen dicken CdS -Schichten gezeigt werden, dass die im CdS absorbierten Photonen nicht zum Photostrom beitragen.

Durch Verwendung einer CdS-Schichtdicke von 25 nm bis 50 nm kann dieser Verlust minimiert werden. Die Bandanpassung CdS|SnS zeigte einen Leitungsbandoffset von 0,4 eV, der wesentlich geringer als der zwischen AZO und SnS ist. Jedoch führt auch dieser zu Einbußen in der Leerlaufspannung. Obwohl auch hier die Grenzflächenphase SnS₂ beobachtet wurde, scheint den temperaturabhängigen Strom-Spannungsmessungen zufolge die Band-zu-Band-Rekombination und nicht die Shockley-Read-Hall-Rekombination dominant zu sein. Der Kontakt CdO_xS_y|SnS zeigte im Vergleich zu CdS|SnS eine bessere Bandanpassung. Allerdings wurde auch hier eine Grenzflächenphase aus SnS₂ oder SnO₂ beobachtet. Zudem besteht die CdO_xS_y-Schicht aus einem Phasengemisch, deren Anteil an isolierenden Phasen mit zunehmendem Sauerstoffgehalt im Sputtergas ansteigt. So konnte für die 5 %-CdO_xS_y-Schicht bereits eine Aufladung in der XPS beobachtet werden. Der schlechte Serienwiderstand des CdO_xS_y wirkt sich fatal auf die Kennwerte der Solarzelle aus, so dass gegenüber der CdS-Schicht keine verbesserten Kurzschlussstromdichten beobachtet wurden, obwohl dies aufgrund der höheren Bandlücke des CdO_xS_y gegenüber CdS erwartet wurde. Für die Pufferschicht SnS₂ konnte aufgrund der Verwendung eines Einkristalls keine Solarzellen hergestellt werden. Die Bandanpassung zeigte jedoch einen hohen Leitungsbandoffset von 0,93 eV. Um hohe Leerlaufspannungen erreichen zu können, ist daher die Verwendung von intrinsischem SnS₂ notwendig, wobei dann durch eine geringere Leitfähigkeit die Kurzschlussstromdichte abnehmen könnte. Das Puffermaterial In₂S₃ ermöglicht bei thermischer Verdampfung eine gezielte Einstellung des Abstandes zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum und damit eine gezielte Beeinflussung der Bandanpassung zu SnS. Für die Grenzfläche In₂S₃(100 °C)|SnS wurde ein Spike von 350 meV im Leitungsband bestimmt. Allerdings wurde eine schlechte Haftung des In₂S₃ auf AZO beobachtet. In₂S₃-Partikel, die, wie bei SnS durch Herausspritzen von unverdampftem Material aus dem Tiegel entstehen, fallen daher leicht von der Probe ab und führen zu Löchern und damit Leckströmen und Kurzschlüssen in der Solarzelle. Dies erklärt die geringe Homogenität der Solarzellen. Durch Verwendung eines CdS|In₂S₃(RT)-Puffers konnte die Homogenität deutlich erhöht werden. Weiterhin wurde bei der Deposition von SnS auf In₂S₃ eine Diffusion von Indium an die SnS-Oberfläche nachgewiesen. Dieses metallische Indium scheint auch bei der Grenzflächenbildung zu SnS eine Rolle zu spielen. Offenbar bewirkt dieses nicht oder nicht nur eine Dissoziation von Schwefelmolekülen, sondern auch von SnS, da metallisches Zinn in den XPS-Messungen des Grenzflächenexperiments beobachtet wurde. Die Ausbildung von SnS₂ konnte hierdurch allerdings wie erhofft unterdrückt werden.

Die Verwendung von Molybdän als Rückkontakt führt zu keiner Verbesserung gegenüber der AZO|CdS|SnS|Au Solarzelle. Die Barrierenhöhe von 620 meV zwischen SnS und Mo ist zwar deutlich höher als zwischen SnS und Au, trotzdem wurden ähnliche Leerlaufspannungen von 190 meV und 200 meV gemessen. Bei Verwendung des Rückkontaktes Cu_xS|Au ist eine thermische Aktivierung notwendig, um eine Photoaktivität zu erhalten. Aufgrund der Quanteneffizienzmessungen wurde vermutet, dass das Kupfer aus der Cu_xS-Schicht entlang von Korngrenzen in die SnS-Schicht diffundiert und zunächst eine Verbesserung der Sammlung der photogenerierten Ladungsträger bewirkt. Es können dabei jedoch leitfähige Pfade bis zur Pufferschicht entstehen, so dass der pn-Kontakt überbrückt wird und Leckströme auftreten. Möglicherweise kann durch eine Optimierung der Cu_xS-Schichtdicke die Effizienz verbessert werden.

Bei der Untersuchung der Bandanpassung Mo|SnS, Mo_xO_y|SnS und Au|SnS für Substratsolarzellen konnten zwar keine verringerten Barrierenhöhen bestimmt werden, jedoch sind die morphologischen und strukturellen Eigenschaften der SnS-Schicht sehr interessant. Auf Gold wurde eine ausgeprägte (040)-Textur beobachtet während auf Mo_xO_y eine nahezu statistische Orientierung vorliegt. In Betracht der Anisotropie der Beweglichkeit, sollte die statistische Orientierung für die Solarzelle von

Vorteil sein. Jedoch besitzt die SnS-Schicht auf Au doppelt so große Körner, die sich wiederum positiv auf den Serienwiderstand auswirken und so, mit Berücksichtigung des Vergleichs zwischen den Solarzellen AZO|CdS|SnS|Au und Au|SnS|CdS|ITO den Effekt der Textur kompensieren könnte. Allerdings ist die SnS-Schicht auf Au aufgrund von herausstehenden Plättchen sehr rau, so dass die Abscheidung einer dichten Pufferschicht erschwert ist. Im Vergleich zu einer Substratsolarzelle mit Mo-Rückkontakt sind somit größere Leckströme zu erwarten.

Aus den Grenzflächenuntersuchungen wurde auch deutlich, dass im SnS selten eine Bandverbiegung auftrat. Diese wurde nur beobachtet, wenn entweder Metalle (Au oder Mo) auf SnS durch Sputtern abgeschiedenen wurden, wobei die SnS-Oberfläche verändert wurde, indem Schwefel präferentiell herausgelöst wurde oder wenn eine andere schwefelhaltige Verbindung auf (040)-SnS abgeschieden wurde, bei der Schwefelmoleküle in der Gasphase vorhanden sind. Dieser wurde vermutlich adsorbiert, so dass durch einen Ladungstransfer eine Bandverbiegung im SnS entstand. Da sonst keine Bandverbiegung beobachtet wurde, deutet dies stark auf ein Fermi-Level-Pinning im SnS hin.

Tabelle 12.1.: Übersicht über die morphologischen und strukturellen Eigenschaften von SnS-Schichten auf verschiedenen Substraten.

Substrat	d_k [μm]	Vorzugsorientierung	R_a [nm]
AZO	$0,76 \pm 0,14$	120	10,4
CdS	$0,88 \pm 0,08$	111	8,7
CdO _x S _y	$0,83 \pm 0,18$	040	8,3
SnS ₂	$2,47 \pm 0,28$	040	–
In ₂ S ₃	$0,95 \pm 0,14$	040	40,4
Au	$2,21 \pm 0,72$	040	28,7
Mo _x O _y	$0,76 \pm 0,08$	–	8,8

12.3 Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit haben das Potential und die Grenzen der thermischen Verdampfung und auch die derzeitigen Limitierungen der SnS-Solarzellen aufgezeigt. Als besonders vielversprechende Bauelementstruktur kann aus den Ergebnissen dieser Arbeit Au|SnS|In₂S₃|TCO abgeleitet werden, deren weitere Untersuchung sinnvoll wäre. Dabei müssen verschiedene Optimierungen vorgenommen werden. Bei der thermischen Verdampfung von SnS und In₂S₃ sollte eine Hot-Lip-Effusionszelle mit Knudsenaufsatz zum Einsatz kommen, um das Herausspritzen von unverdampften Material zu verhindern und so die Herstellung dichter Schichten sicherzustellen. Zudem müsste die SnS-Morphologie auf Au optimiert werden. Dabei gilt es insbesondere die Rauheit zu minimieren, um bei der nachfolgenden In₂S₃-Abscheidung eine vollständige Abdeckung der SnS-Schicht zu ermöglichen. Durch eine gezielte Anpassung der In₂S₃-Abscheideparameter kann die Bandanpassung zwischen SnS und In₂S₃ optimiert werden.

Ein großes Problem der SnS-Solarzellen, nämlich die geringe Leerlaufspannung, wird aber wahrscheinlich auch mit der angesprochenen Bauelementstruktur nicht gelöst werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, wie wichtig hierfür die Bandanpassung in der SnS-Solarzelle ist. Die für eine hohe Leerlaufspannung nötige Ausbildung einer Bandverbiegung im SnS wird durch Fermi-Level-Pinning verhindert. Nur unter bestimmten Bedingungen war es in dieser Arbeit möglich eine geringe Bandverbiegung im SnS zu erzeugen. Entscheidend für die Verbesserung der Leerlaufspannung

der SnS-Solarzelle ist somit die Überwindung des Fermi-Level-Pinning und Erzeugung einer Bandverbiegung im SnS. Dies könnte durch eine Dotierung der SnS-Randbereiche erfolgen. Während die p-Dotierung mit beispielsweise Cu oder Ag möglich ist [71, 72, 74], konnte noch keine n-Dotierung realisiert werden. Denkbar ist auch die Änderung der Dotierung in den Randbereichen durch einen Über- oder Unterschuss an Schwefel. Um das Fermi-Level-Pinning zu verstehen und Ansätze für die Lösung der damit verbundenen Probleme zu finden, ist es notwendig, ein tieferes Verständnis über die Natur der Defekte und Defektbildungsmechanismen im Volumen und an der Oberfläche zu erlangen. Eine theoretische Defektrechnung wurde erst kürzlich von Vidal et al. vorgenommen [49]. Erste experimentelle Untersuchungen zur Bestimmung von Defektniveaus wurden bisher nur von Sajeesh et al. mithilfe von Photolumineszenzmessungen an SnS, das durch chemische Sprühpyrolyse hergestellt wurde, durchgeführt [231, 232]. Weitere Experimente sind daher notwendig, um fundierte Kenntnisse über die Defektchemie im SnS zu erlangen. Neben der Photolumineszenz sollten zur Analyse tiefer Störstellen auch elektrische Messmethoden wie DLTS¹, kapazitive transiente Spektroskopie und Positronenannihilationsspektroskopie eingesetzt werden [233].

¹ vom engl.: *deep level transient spectroscopy*



Literaturverzeichnis

- [1] Working Group I Contribution to The IPCC Fifth Assessment Report Climate Change 2013: The Physical Science Basis. 2013.
- [2] IPCC. *Managing the Risks of Extreme Events and Disasters to Advance Climate Change Adaptation A Special Report of Working Groups I and II of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, and New York, NY, USA, 2012.
- [3] *Living Planet Report*. WWF; Institute of Zoology und Global Footprint Network, 2012.
- [4] Arbeitsgruppe Erneuerbare Energien Statistik. *Zeitreihen zur Entwicklung der erneuerbaren Energien in Deutschland*. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Februar 2013.
- [5] *Das Jahr des Drachen*. Photon 42–75, April 2012.
- [6] W. Shockley und H. J. Queisser. *Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells*. Journal of Applied Physics 32 (3): 510–519, 1961.
- [7] P. Sinsermsuksakul, K. Hartman, S. B. Kim, J. Heo, L. Z. Sun, H. H. Park, R. Chakraborty, T. Buonassisi et al.. *Enhancing the efficiency of SnS solar cells via band-offset engineering with a zinc oxysulfide buffer layer*. Applied Physics Letters 102 (5): 053901–053905, 2013.
- [8] V. Piacente, S. Foglia, und P. Scardala. *Sublimation Study of the Tin Sulphides SnS₂, Sn₂S₃ and SnS*. Journal of Alloys and Compounds 177 (1): 17–30, 1991.
- [9] H. Noguchi, A. Setiyadi, H. Tanamura, T. Nagatomo, und O. Omoto. *Characterization of Vacuum-Evaporated Tin Sulfide Film For Solar-Cell Materials*. Solar Energy Materials and Solar Cells 35 (1-4): 325–331, 1994.
- [10] A. M. Haleem und M. Ichimura. *Experimental determination of band offsets at the SnS/CdS and SnS/InS_xO_y heterojunctions*. Journal of Applied Physics 107 (3): 034507–034511, 2010.
- [11] S. Sze und M.-K. Lee. *Semiconductor Devices: Physics and Technology*. 3 Auflage. John Wiley & Sons Singapore Pte. Ltd., 2013.
- [12] P. Würfel. *Physik der Solarzellen*. 2 Auflage. Spektrum Akademischer Verlag GmbH Heidelberg Berlin, 2000.
- [13] H. Ibach und H. Lüth. *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*. Springer Verlag.
- [14] M. Reisch. *Halbleiter-Bauelemente*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2005.
- [15] W. Schottky. *Zur Halbleitertheorie der Sperrschicht- und Spitzengleichrichter*. Zeitschrift für Physik 113: 367–414, 1939.
- [16] R. L. Anderson. *Experiments on Ge-GaAs Heterojunctions*. Solid-State Electronics 5 (5): 341–344, 1962.

-
- [17] W. Mönch. *Mechanisms of Schottky-Barrier Formation in Metal-Semiconductor Contacts*. Journal of Vacuum Science & Technology B 6 (4): 1270–1276, 1988.
- [18] W. Mönch. *Electronic properties of ideal and interface-modified metal-semiconductor interfaces*. Journal of Vacuum Science & Technology B 14 (4): 2985–2993, 1996.
- [19] W. Mönch. *Valence-band offsets and Schottky barrier heights of layered semiconductors explained by interface-induced gap states*. Applied Physics Letters 72 (15): 1899–1901, 1998.
- [20] N. J. Bardeen. *Surface States and Rectification at a Metal Semi-Conductor Contact*. Physical Review 71 (10): 717–727, 1947.
- [21] W. Mönch. *Semiconductor Surfaces and Interfaces*. Springer Verlag, Heidelberg, 1993.
- [22] A. M. Cowley und S. M. Sze. *Surface States and Barrier Height of Metal-Semiconductor Systems*. Journal of Applied Physics 36 (10): 3212–3220, 1965.
- [23] V. Heine. *Theory of Surface States*. Physical Review 138 (6A): 1689, 1965.
- [24] J. Tersoff. *Schottky Barriers and Semiconductor Band Structures*. Physical Review B 32 (10): 6968–6971, 1985.
- [25] J. Tersoff. *Schottky Barrier Heights and the Continuum of Gap States*. Physical Review Letters 52 (6): 465–468, 1984.
- [26] W. E. Spicer, P. W. Chye, P. R. Skeath, C. Y. Su, und I. Lindau. *New and Unified Model For Schottky-barrier and III-V Insulator Interface States Formation*. Journal of Vacuum Science & Technology 16 (5): 1422–1433, 1979.
- [27] J. Tersoff. *Theory of semiconductor heterojunctions - The role of quantum dipoles*. Physical Review B 30 (8): 4874–4877, 1984.
- [28] M. Cardona und N. E. Christensen. *Acoustic deformation potentials and heterostructure band offsets in semiconductors*. Physical Review B 35 (12): 6182–6194, 1987.
- [29] M. A. Green. *Third Generation Photovoltaics - Advanced Solar Energy Conversion*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [30] P. Würfel und T. Trupke. *Solarzellen der dritten Generation – Grenzen des Wirkungsgrades von Solarzellen*. Physik Journal 2 (13): 45–51, 2003.
- [31] H.-J. Lewerenz und H. Jungblut. *Photovoltaik, Grundlagen und Anwendungen*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1995.
- [32] W. Jaegermann, A. Klein, und T. Mayer. *Interface Engineering of Inorganic Thin-Film Solar Cells - Materials-Science Challenges for Advanced Physical Concepts*. Advanced Materials 21 (42): 4196–4206, 2009.
- [33] F. Jakobides. *Nutzung empirischer Datensätze zur Bestimmung der Modellparameter für Solarzellen auf der Basis von kristallinem und amorphem Silizium*. Masterarbeit, Fachhochschule Magdeburg, Fachbereich Elektrotechnik, 2001.

-
- [34] W. N. Shafarman and J. E. Phillips. *Direct current-voltage measurements of the Mo/CuInSe₂ contact on operating solar cells*. Conference Record of the 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington, DC 917–919, 1996.
- [35] M. Turcu, O. Pakma, and U. Rau. *Interdependence of absorber composition and recombination mechanism in Cu(In,Ga)(Se,S)₂ heterojunction solar cells*. Applied Physics Letters 80 (14): 2598–2600, 2002.
- [36] C. P. Thompson, S. Hegedus, W. Shafarman, and D. Desai. *Temperature dependence of V_{OC} in CdTe and Cu(InGa)(SeS)₂-based solar cells*. Conference Record of the 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, San Diego, CA 1–6, 2008.
- [37] J. E. Phillips, R. W. Birkmire, B. E. McCandless, P. V. Meyers, and W. N. Shafarman. *Polycrystalline heterojunction solar cells: A device perspective*. Physica Status Solidi B - Basic Research 194 (1): 31–39, 1996.
- [38] C. Wadia, A. P. Alivisatos, and D. M. Kammen. *Materials Availability Expands the Opportunity for Large-Scale Photovoltaics Deployment*. Environmental Science & Technology 43 (6): 2072–2077, 2009.
- [39] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop. *Solar cell efficiency tables (version 42)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications 21 (5): 827–837, 2013.
- [40] M. Devika, K. T. R. Reddy, N. K. Reddy, K. Ramesh, R. Ganesan, E. S. R. Gopal, and K. R. Gunasekhar. *Microstructure dependent physical properties of evaporated tin sulfide films*. Journal of Applied Physics 100 (2): 023518, 2006.
- [41] N. K. Reddy, K. Ramesh, R. Ganesan, K. T. R. Reddy, K. R. Gunasekhar, and E. S. R. Gopal. *Synthesis and characterisation of co-evaporated tin sulphide thin films*. Applied Physics A (Materials Science Processing) A83 (1): 133–138, 2006.
- [42] R. Sharma and Y. Chang. *The S-Sn (Sulfur-Tin) system*. Bulletin of Alloy Phase Diagrams 7 (3): 269–273, 1986.
- [43] O. Madelung. *Semiconductors: Data Handbook*, Auflage 3. Springer Berlin, 2003.
- [44] L. A. Burton and A. Walsh. *Phase Stability of the Earth-Abundant Tin Sulfides SnS, SnS₂, and Sn₂S₃*. Journal of Physical Chemistry C 116 (45): 24262–24267, 2012.
- [45] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press London, 2011.
- [46] A. Novoselova, V. Zlomanov, S. Karbanov, O. Matveyev, and A. Gas'kov. *Physico-chemical study of the germanium, tin, lead chalcogenides*. Progress in Solid State Chemistry 7 (0): 85–15, 1972.
- [47] K. T. R. Reddy, N. K. Reddy, and R. W. Miles. *Photovoltaic properties of SnS based solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells 90 (18-19): 3041–3046, 2006.
- [48] M. Sugiyama, Y. Murata, T. Shimizu, K. Ramya, C. Venkataiah, T. Sato, and K. T. R. Reddy. *Sulfurization Growth of SnS Thin Films and Experimental Determination of Valence Band Discontinuity for SnS-Related Solar Cells*. Japanese Journal of Applied Physics 50 (5): 05FH03, 2011.

-
- [49] J. Vidal, S. Lany, M. d'Avezac, A. Zunger, A. Zakutayev, J. Francis, und J. Tate. *Band-structure, optical properties, and defect physics of the photovoltaic semiconductor SnS*. Applied Physics Letters 100 (3): 032104–032107, 2012.
- [50] M. Parenteau und C. Carlone. *Influence of temperature and pressure on the electronic transitions in SnS and SnSe semiconductors*. Physical Review B 41 (8): 5227–5234, 1990.
- [51] W. Albers, H. J. Vink, C. Haas, und J. D. Wasscher. *Investigations On SnS*. Journal of Applied Physics 32 (10): 2220–2236, 1961.
- [52] N. Abrikosov, V. F. Bankiria, L. V. Poretskaya, L. E. Shelimova, E. V. Skudnova, und A. Tybulewicz. *Semiconducting II-VI, IV-VI and V-VI compounds*. New York: Plenum Press, 1969.
- [53] A. P. Lambros, D. Geraleas, und N. A. Economou. *Optical-absorption Edge In SnS*. Journal of Physics and Chemistry of Solids 35 (4): 537–541, 1974.
- [54] K. Ramakrishna Reddy, P. Nwofe, und R. Miles. *Determination of the minority carrier diffusion length of SnS using electro-optical measurements*. Electronic Materials Letters 9 (3): 363–366, 2013.
- [55] J. B. Johnson, H. Jones, B. S. Latham, J. D. Parker, R. D. Engelken, und C. Barber. *Optimization of photoconductivity in vacuum-evaporated tin sulfide thin films*. Semiconductor Science and Technology 14 (6): 501–507, 1999.
- [56] R. Colin und J. Drowart. *Thermodynamic Study of Tin Sulfide and Lead Sulfide Using a Mass Spectrometer*. Journal of Chemical Physics 37 (5): 1120–1125, 1962.
- [57] H. Wiedemeier und F. J. Csillag. *Decomposition and Thermodynamic Properties of Sn₂S₃*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 469 (10): 197–206, 1980.
- [58] M. Devika, N. K. Reddy, F. Patolsky, und K. R. Gunasekhar. *Ohmic contacts to SnS films: Selection and estimation of thermal stability*. Journal of Applied Physics 104 (12): 124503–124508, 2008.
- [59] M. Devika, N. K. Reddy, K. Ramesh, F. Patolsky, und K. R. Gunasekhar. *Weak rectifying behaviour of p-SnS/n-ITO heterojunctions*. Solid-State Electronics 53 (6): 630–634, 2009.
- [60] R. W. Miles, O. E. Ogah, G. Zoppi, und I. Forbes. *Thermally evaporated thin films of SnS for application in solar cell devices*. Thin Solid Films 517 (17): 4702–4705, 2009.
- [61] N. K. Reddy, Y. B. Hahn, M. Devika, H. R. Sumana, und K. R. Gunasekhar. *Temperature-dependent structural and optical properties of SnS films*. Journal of Applied Physics 101 (9): 093522–093526, 2007.
- [62] B. Ghosh, R. Bhattacharjee, P. Banerjee, und S. Das. *Structural and optoelectronic properties of vacuum evaporated SnS thin films annealed in argon ambient*. Applied Surface Science 257 (8): 3670–3676, 2011.
- [63] D. Avellaneda, G. Delgado, M. T. S. Nair, und P. K. Nair. *Structural and chemical transformations in SnS thin films used in chemically deposited photovoltaic cells*. Thin Solid Films 515 (15): 5771–5776, 2007.

-
- [64] B. Ghosh, R. Roy, S. Chowdhury, P. Banerjee, und S. Das. *Synthesis of SnS thin films via galvanostatic electrodeposition and fabrication of CdS/SnS heterostructure for photovoltaic applications*. Applied Surface Science 256 (13): 4328–4333, 2010.
- [65] M. Gunasekaran und M. Ichimura. *Photovoltaic cells based on pulsed electrochemically deposited SnS and photochemically deposited CdS and Cd_{1-x}Zn_xS*. Solar Energy Materials and Solar Cells 91 (9): 774–778, 2007.
- [66] S. A. Bashkurov, V. F. Gremenok, V. A. Ivanov, V. V. Lazenka, und K. Bente. *Tin sulfide thin films and Mo/p-SnS/n-CdS/ZnO heterojunctions for photovoltaic applications*. Thin Solid Films 520 (17): 5807–5810, 2012.
- [67] R. E. Banai, H. Lee, M. Lewinsohn, M. A. Motyka, R. Chandrasekharan, N. J. Podraza, J. R. S. Brownson, und M. W. Horn. *Investigation of the absorption properties of sputtered tin sulfide thin films for photovoltaic applications*. In 38th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 000164 – 000169. IEEE, 3-8 June 2012.
- [68] T. Hirano, T. Shimizu, K. Yoshida, und M. Sugiyama. *Sulfurization growth of SnS films and fabrication of ZnO/SnS heterojunction for solar cells*. In 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 001280 – 001282. IEEE, 19-24 June 2011.
- [69] K. T. R. Reddy, M. V. Reddy, M. Leach, J. K. Tan, D. Y. Jang, und R. W. Miles. *Crystalline behaviour of SnS layers produced by sulfurization of Sn films using H₂S*. AIP Conference Proceedings 1447: 709–710, 2012.
- [70] P. Sinsermsuksakul, J. Heo, W. Noh, A. S. Hock, und R. G. Gordon. *Atomic Layer Deposition of Tin Monosulfide Thin Films*. Advanced Energy Materials 1 (6): 1116–1125, 2011.
- [71] H. Lu, P. Jia und S. Cheng. *Optical and electrical properties of SnS: Ag films as solar cell absorbers*. Advanced Materials Research 60-61: 11–15, 2009.
- [72] Y. Yongli, C. Shuying, und L. Songlin. *Effect of Ag doping on structural, optical and electrical properties of SnS:Ag thin films prepared by pulse electrodeposition*. Advanced Materials Research 60-61: 105–109, 2009.
- [73] Y. Ge, Y. Guo, W. Shi, Y. Qiu, und G. Wei. *Influence of In-doping on resistivity of chemical bath deposited SnS films*. Journal of Shanghai University 11 (4): 403–406, 2007.
- [74] S. Zhang und S. Cheng. *Thermally evaporated SnS:Cu thin films for solar cells*. Micro & Nano Letters 6 (7): 559–562, 2011.
- [75] A. Dussan, F. Mesa, und G. Gordillo. *Effect of substitution of Sn for Bi on structural and electrical transport properties of SnS thin films*. Journal of Materials Science 45 (9): 2403–2407, 2010.
- [76] G. Gordillo, M. Botero, und J. Oyola. *Synthesis and study of optical and structural properties of thin films based on new photovoltaic materials*. Microelectronics Journal 39 (11): 1351–1353, 2008.
- [77] P. Sinsermsuksakul, R. Chakraborty, S. B. Kim, S. M. Heald, T. Buonassisi, und R. G. Gordon. *Antimony-Doped Tin(II) Sulfide Thin Films*. Chemistry of Materials 24 (23): 4556–4562, 2012.

-
- [78] T. Ikuno, R. Suzuki, K. Kitazumi, N. Takahashi, N. Kato, and K. Higuchi. *SnS thin film solar cells with $Zn_{1-x}Mg_xO$ buffer layers*. Applied Physics Letters 102 (19): 193901–193904, 2013.
- [79] K. T. R. Reddy, K. Ramya, G. Sreedevi, T. Shimizu, Y. Murata, and M. Sugiyama. *Studies on the Energy Band Discontinuities in SnS/ZnMgO Thin Film Heterojunction*. Energy Procedia 10 (0): 172–176, 2011.
- [80] A. Sánchez-Juárez, A. Tiburcio-Silver, and A. Ortiz. *Fabrication of SnS_2/SnS heterojunction thin film diodes by plasma-enhanced chemical vapor deposition*. Thin Solid Films 480-481: 452–456, 2005.
- [81] B. Ghosh, M. Das, P. Banerjee, and S. Das. *Fabrication of the SnS/ZnO heterojunction for PV applications using electrodeposited ZnO films*. Semiconductor Science and Technology 24 (2): 025024, 2009.
- [82] G. Yue, Y. Lin, X. Wen, L. Wang, and D. Peng. *SnS homojunction nanowire-based solar cells*. Journal of Materials Chemistry 22 (32): 16437–16441, 2012.
- [83] C.-C. Huang, Y.-J. Lin, C.-J. Liu, and Y.-W. Yang. *Photovoltaic properties of n-type SnS contact on the unpolished p-type Si surfaces with and without sulfide treatment*. Microelectronic Engineering 110 (0): 21–24, 2013.
- [84] B. Kumar, P. Vasekar, S. A. Pethe, N. G. Dhere, and G. T. Koishiyev. *$Zn_xCd_{1-x}S$ as a heterojunction partner for $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$ thin film solar cells*. Thin Solid Films 517 (7): 2295–2299, 2009.
- [85] T. Minemoto, Y. Hashimoto, T. Satoh, T. Negami, H. Takakura, and Y. Hamakawa. *$Cu(In,Ga)Se_2$ solar cells with controlled conduction band offset of window/ $Cu(In,Ga)Se_2$ layers*. Journal of Applied Physics 89 (12): 8327–8330, 2001.
- [86] M. Kapilashrami, C. X. Kronawitter, T. Torndahl, J. Lindahl, A. Hultqvist, W.-C. Wang, C.-L. Chang, S. S. Mao et al.. *Soft X-ray characterization of $Zn_{1-x}Sn_xO_y$ electronic structure for thin film photovoltaics*. Phys. Chem. Chem. Phys. 14: 10154–10159, 2012.
- [87] C. Platzer-Bjorkman, T. Torndahl, D. Abou-Ras, J. Malmstrom, J. Kessler, and L. Stolt. *$Zn(O,S)$ buffer layers by atomic layer deposition in $Cu(In,Ga)Se_2$ based thin film solar cells: Band alignment and sulfur gradient*. Journal of Applied Physics 100 (4): 044506–044514, 2006.
- [88] K. Seshan, Herausgeber. *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques: Principles, Methods, Equipment and Applications*. Noyes Publications/ Willian Andrew Publishing, 2002.
- [89] M. Ohring. *Materials Science of Thin Films: Deposition & Structure*. 2. Academic Press, San Diego, 2002.
- [90] R. Glang. Kapitel 1. Vacuum Evaporation, 1–3–1–131, *Handbook of Thin Film Technology*. L. Maissel und R. Glang, (Herausgeber). McGraw-Hill Book Company, 1970.
- [91] A. Rockett. *The Materials Science of Semiconductors*. Springer Science+Business Media, LLC, 2008.
- [92] D. M. Mattox. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. 2 Auflage. Elsevier Inc., 2010.

-
- [93] B. E. McCandless und J. R. Sites. Kapitel 14. Cadmium Telluride Solar Cells, 617–662, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. A. Luque und S. Hegedus, (Herausgeber). John Wiley & Sons, Ltd, 2003.
- [94] K. Ellmer. *Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties*. Journal of Physics D - Applied Physics 33 (4): R17–R32, 2000.
- [95] G. Friedbacher. *Surface and Thin Film Analysis: A Compendium of Principles, Instrumentation, and Applications*. Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [96] A. Klein, T. Mayer, A. Thissen, und W. Jaegermann. *Photoelectron Spectroscopy in Materials Science and Physical Chemistry: Analysis of Composition, Chemical Bonding and Electronic Structure of Surfaces and Interfaces*. Bunsen-Magazin 10 (4): 124–139, 2008.
- [97] B. Ratner und D. Castner. Kapitel 3 Electron Spectroscopy for Chemical analysis, 47–112, *Surface Analysis, the Principle Techniques*. J. Vickerman und I. Gilmore, (Herausgeber), 2. Auflage. John Wiley & Sons, Ltd, 2009.
- [98] A. Einstein. *Ueber einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*. Annalen der Physik 17: 132–148, 1905.
- [99] P. Sherwood. *Practical Surface Analysis*. 2. Auflage. J. Wiley & Sons, Chichester, 1990.
- [100] D. A. Shirley. *High-resolution X-ray Photoemission Spectrum of Valence Bands of Gold*. Physical Review B 5 (12): 4709–4714, 1972.
- [101] S. Tougaard und P. Sigmund. *Influence of elastic and inelastic-scattering on energy spectra of electrons emitted from solids*. Physical Review B 25 (7): 4452–4466, 1982.
- [102] C. D. Wagner, L. H. Gale, und R. H. Raymond. *Two-Dimensional Chemical State Plots: A Standardized Data Set for Use in Identifying Chemical States by X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Analytical Chemistry 51 (4): 466–482, 1979.
- [103] R. Snyder. Kapitel 4. X-Ray Diffraction, 251–356, *Material Science and Technology: A Comprehensive Treatment*. R. Cahn, P. Haasen, E. Kramer, und E. Lifshin, (Herausgeber). VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, 1992.
- [104] B. Warren. *X-ray diffraction*. Dover Publications, Inc., 1990.
- [105] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, und C. Genzel. *Moderne Röntgenbeugung, Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. 2 Auflage. Vieweg + Teubner | GWV Fachverlag GmbH, Wiesbaden, 2009.
- [106] D. Joy. Kapitel 3. Scanning Electron Microscopy, 221–250, *Material Science and Technology, A Comprehensive Treatment*. R. Cahn, P. Haasen, E. Kramer, und E. Lifshin (Series Editor), (Herausgeber). VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, 1992.
- [107] D. O'Connor, B. Sexton, und R. S. C. Smart. *Surface Analysis Methods in Material Science*. 2. Auflage. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2003.

-
- [108] K. Wetzig, H. Baum, O. Breitenstein, J. Edelmann, M. Füting, W. Hauffe, J. Heydenreich, J. Hopfe et al.. *In situ Scanning Electron Microscopy in Materials Research*. Akademie Verlag GmbH, Berlin, 1995.
- [109] R. Klemm. *Thermoelemente in der industriellen Praxis*. RÖSSEL-Messtechnik GmbH, März 2009.
- [110] P. Boch und T. Chartier. Kapitel 6. Alumina, Mullite and Spinel, Zirconia, 199–230, *Ceramic Materialis : Processes, Properties and Applications*. P. Boch und J.-C. Niepce, (Herausgeber). ISTE Ltd, 2007.
- [111] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. Sobol, und K. D. Bomben. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics, Inc., 1995.
- [112] C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond, und L. H. Gale. *Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis*. Surface and Interface Analysis 3 (5): 211–225, 1981.
- [113] DIN EN ISO 4288:1998 Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit; Tastschnittverfahren; Regeln und Verfahren für die Beurteilung der Oberflächenbeschaffenheit.
- [114] DIN EN ISO 3274:1988 Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit; Tastschnittverfahren; Nenneigenschaften von Tastschnittgeräten, 1988.
- [115] DIN EN 60904-3: 1995-04 Photovoltaische Einrichtungen -Teil 3: Messgrundsätze für terrestrische photovoltaische (PV) Einrichtungen mit Angaben über die spektrale Strahlungsverteilung (IEC 60904-3:1989); Deutsche Fassung EN 60904-3:1993.
- [116] A. Decker. *Farbstoffsensibilisierung von Dünnschichtsilizium für photovoltaische Anwendungen*. Dissertation, TU Darmstadt, 2012.
- [117] B. Späth. *Rückkontaktbildung von CdTe-Solarzellen: Mechanismen und elektronische Eigenschaften*. Dissertation, TU Darmstadt, 2007.
- [118] K. Kourtakis, J. DiCarlo, R. Kershaw, K. Dwight, und A. Wold. *Preparation and characterization of SnS₂*. Journal of Solid State Chemistry 76 (1): 186–191, 1988.
- [119] J. George und K. S. Joseph. *Absorption edge measurements in tin disulfide thin films*. Journal of Physics D - Applied Physics 15 (6): 1109–1116, 1982.
- [120] C. Shi, Z. Chen, G. Shi, R. Sun, X. Zhan, und X. Shen. *Influence of annealing on characteristics of tin disulfide thin films by vacuum thermal evaporation*. Thin Solid Films 520 (15): 4898–4901, 2012.
- [121] G. Domingo, R. S. Itoga, und C. R. Kannewur. *Fundamental Optical Absorption in SnS₂ and SnSe₂*. Physical Review 143 (2): 536–541, 1966.
- [122] P. A. Nwofe, K. T. R. Reddy, G. Sreedevi, J. K. Tan, I. Forbes, und R. W. Miles. *Single Phase, Large Grain, p-Conductivity-type SnS Layers Produced using the Thermal Evaporation Method*. Energy Procedia 15: 354–360, 2012.

-
-
- [123] M. Devika, N. K. Reddy, D. S. Reddy, Q. Ahsanulhaq, K. Ramesh, E. S. R. Gopal, K. R. Gunasekhar, und Y. B. Hahn. *Synthesis and characterization of nanocrystalline SnS films grown by thermal evaporation technique*. Journal of the Electrochemical Society 155 (2): H130–H135, 2008.
- [124] C. S. Solanki. *Solar Photovoltaics: Fundamentals, Technologies and Applications*. 2 Auflage. PHI Learning Private Limited, New Delhi, 2011.
- [125] C. A. Neugebauer. Kapitel 8. Condensation, Nucleation, and Growth of Thin Films, 8–3 – 8–44, *Handbook of Thin Film Technology*. L. Maissel und R. Glang, (Herausgeber). McGraw-Hill Book Company, 1970.
- [126] S. N. Alamri. *The growth of CdTe thin film by close space sublimation system*. Physica Status Solidi A - Applied Research 200 (2): 352–360, 2003.
- [127] L. S. Price, I. P. Parkin, A. M. E. Hardy, R. J. H. Clark, T. G. Hibbert, und K. C. Molloy. *Atmospheric pressure chemical vapor deposition of tin sulfides (SnS, Sn₂S₃ and SnS₂) on glass*. Chemistry of Materials 11 (7): 1792–1799, 1999.
- [128] M. Devika, N. K. Reddy, K. Ramesh, H. R. Sumana, K. R. Gunasekhar, E. S. R. Gopal, und K. T. R. Reddy. *The effect of substrate surface on the physical properties of SnS films*. Semiconductor Science and Technology 21 (10): 1495–1501, 2006.
- [129] J. D. Major, Y. Y. Proskuryakov, K. Durose, G. Zoppi, und I. Forbes. *Control of grain size in sublimation-grown CdTe, and the improvement in performance of devices with systematically increased grain size*. Solar Energy Materials and Solar Cells 94 (6): 1107–1112, 2010.
- [130] J. E. Granata, J. R. Sites, G. Contreras-Puente, und A. D. Compaan. *Effect of CdS thickness on CdS/CdTe quantum efficiency [solar cells]*. Conference Record of the 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington, DC 853 – 856, 1996.
- [131] V. Krishnakumar, J. Han, A. Klein, und W. Jaegermann. *CdTe thin film solar cells with reduced CdS film thickness*. Thin Solid Films 519 (21): 7138–7141, 2011.
- [132] M. Devika, N. K. Reddy, D. S. Reddy, S. V. Reddy, K. Ramesh, E. S. R. Gopal, K. R. Gunasekhar, V. Ganesan et al.. *Optimization of the distance between source and substrate for device-grade SnS films grown by the thermal evaporation technique*. Journal of Physics - Condensed Matter 19 (30): 306003, 2007.
- [133] M. Devika, N. K. Reddy, K. Ramesh, K. R. Gunasekhar, E. S. R. Gopal, und K. T. R. Reddy. *Influence of annealing on physical properties of evaporated SnS films*. Semiconductor Science and Technology 21 (8): 1125–1131, 2006.
- [134] M. Devika, N. K. Reddy, und K. R. Gunasekhar. *Structural, electrical, and optical properties of as-grown and heat treated ultra-thin SnS films*. Thin Solid Films 520 (1): 628–632, 2011.
- [135] C. A. Mead und W. G. Spitzer. *Fermi Level Position At Metal-Semiconductor Interfaces*. Physical Review A - General Physics 134 (3A): A713–A716, 1964.
- [136] D. S. Ginley, H. Honsono, und D. C. Paine, (Herausgeber). *Handbook of Transparent Conductors*. Springer Science + Business Media, LLC, 2010.

-
- [137] H. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, U. Ozgur, und H. Morkoc. *Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices*. Superlattices and Microstructures 48 (5): 458–484, 2010.
- [138] K. Ellmer, A. Klein, und B. Rech. *Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- [139] J. Hüpkes, J. Müller, und B. Rech. Kapitel 8. Texture Etched ZnO:Al for Silicon Thin Film Solar Cells, 359–413, *Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*. R. Hull, J. Parisi, R. M. Osgood, und H. Warlimont, (Herausgeber). Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- [140] N. Amin, T. Isaka, A. Yamada, und M. Konagai. *Highly efficient 1 μ m thick CdTe solar cells with textured TCOs*. Solar Energy Materials and Solar Cells 67 (1-4): 195–201, 2001.
- [141] M. A. Tashkandi und W. S. Sampath. *Eliminating pinholes in CSS deposited CdS films*. 2012 IEEE 38th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), Austin, Texas 143–146, 2012.
- [142] K. Ellmer und A. Klein. Kapitel 1. ZnO and Its Applications, 1–33, *Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*. R. Hull, J. Parisi, R. M. Osgood, und H. Warlimont, (Herausgeber). Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- [143] Y. S. Park, M. Seo, J. Yi, D. Lim, und J. Lee. *Characteristics of aluminum-doped zinc oxide films with oxygen plasma treatment for solar cell applications*. Thin Solid Films (0), 2013.
- [144] L. He, Z. H. Wu, Z. B. Li, J. Q. Ju, Q. R. Ou, und R. Q. Liang. *Surface work function of indium tin oxide treated using plasma immersion ion implantation*. Journal of Physics D - Applied Physics 46 (17): 175306, 2013.
- [145] A. Klein. *Transparent Conducting Oxides: Electronic Structure-Property Relationship from Photoelectron Spectroscopy with in situ Sample Preparation*. Journal of the American Ceramic Society 96 (2): 331–345, 2013.
- [146] J. Schaffner. *Herstellung von CdTe-Dünnschichtsolarzellen bei reduzierten Abscheidetemperaturen*. Dissertation, TU Darmstadt, 2012.
- [147] F. Wang, M. Wu, Y. Wang, Y. Yu, X. Wu, und L. Zhuge. *Influence of thickness and annealing temperature on the electrical, optical and structural properties of AZO thin films*. Vacuum 89: 127–131, 2013.
- [148] T. Shimizu, Y. Murata, K. Ramya, K. T. R. Reddy, und M. Sugiyama. *Band alignments of n-type semiconductor/SnS heterojunction for high-performance SnS-related solar cells*. Posterpräsentation beim MRS Spring Meeting 2011.
- [149] W. Jaegermann, F. S. Ohichi, und B. A. Parkinson. *Interaction of Cu, Ag and Au with van der Waals faces of WS₂ and SnS₂*. Surface Science 201 (1-2): 211–227, 1988.
- [150] R. G. Gordon. *Criteria for Choosing Transparent Conductors*. MRS Bulletin 25 (8): 52–57, 2000.
- [151] M. Sugiyama, K. T. R. Reddy, N. Revathi, Y. Shimamoto, und Y. Murata. *Band offset of SnS solar cell structure measured by X-ray photoelectron spectroscopy*. Thin Solid Films 519 (21): 7429–7431, 2011.

-
- [152] L. A. Burton und A. Walsh. *Band alignment in SnS thin-film solar cells: Possible origin of the low conversion efficiency*. Applied Physics Letters 102 (13): 132111 (3 pp.)–132111, 2013.
- [153] M. Bronold, Y. Tamm, und W. Jaegermann. *Surface-states On Cubic D-band Semiconductor Pyrite*. Surface Science 314 (3): L931–L936, 1994.
- [154] A. Klein, C. Koerber, A. Wachau, F. Saeuberlich, Y. Gassenbauer, S. P. Harvey, D. E. Proffit, und T. O. Mason. *Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics: Manipulation of Fermi Level, Work Function and Energy Band Alignment*. Materials 3 (11): 4892–4914, 2010.
- [155] A. Klein, F. Saeuberlich, B. Spaeth, T. Schulmeyer, und D. Kraft. *Non-stoichiometry and electronic properties of interfaces*. Journal of Materials Science 42 (6): 1890–1900, 2007.
- [156] W. Jaegermann, A. Klein, J. Fritsche, D. Kraft, und B. Spath. *Interfaces in CdTe solar cells: from idealized concepts to technology*. Materials Research Society Symposium Proceedings 865: 251–63, 2005.
- [157] T. J. M. Bayer, A. Wachau, A. Fuchs, J. Deuermeier, und A. Klein. *Atomic Layer Deposition of Al₂O₃ onto Sn-Doped In₂O₃: Absence of Self-Limited Adsorption during Initial Growth by Oxygen Diffusion from the Substrate and Band Offset Modification by Fermi Level Pinning in Al₂O₃*. Chemistry of Materials 24 (23): 4503–4510, 2012.
- [158] D. Kim, B. E. McCandless, S. S. Hegedus, und R. W. Birkmire. *Cu_xS back contact for CdTe solar cells*. Revista Mexicana De Fisica 53 (1): 5–8, 2007.
- [159] Kapitel Electron Work Function Of the Elements, 12–124, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*. D. R. Lide, Herausgeber. CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
- [160] J. Schaffner, M. Motzko, A. Tueschen, A. Swirschuk, H. J. Schimper, A. Klein, T. Modes, O. Zywitzki et al.. *12 % efficient CdTe/CdS thin film solar cells deposited by low-temperature close space sublimation*. Journal of Applied Physics 110 (6): 064508–1–064508–6, 2011.
- [161] M. G. Mason. *Electronic-structure of supported small metal clusters*. Physical Review B 27 (2): 748–762, 1983.
- [162] P. S. Bagus, F. Illas, G. Pacchioni, und F. Parmigiani. *Mechanisms responsible for chemical shifts of core-level binding energies and their relationship to chemical bonding*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 100: 215–236, 1999.
- [163] A. Howard, D. N. S. Clark, C. E. J. Mitchell, R. G. Egdell, und V. R. Dhanak. *Initial and final state effects in photoemission from Au nanoclusters on TiO₂(110)*. Surface Science 518 (3): 210–224, 2002.
- [164] B. Richter, H. Kuhlenbeck, H. J. Freund, und P. S. Bagus. *Cluster core-level binding-energy shifts: The role of lattice strain*. Physical Review Letters 93 (2): 026805, 2004.
- [165] A. Klein. *Photoelektronenspektroskopie an Schichtthalbleiter/Metall-Grenzflächen*. Dissertation, Universität Konstanz, 1994.
- [166] R. M. Friedman, J. Hudis, M. L. Perlman, und R. E. Watson. *Electronic Behavior in Alloys: Au-Sn*. Physical Review B 8 (6): 2433–2440, 1973.

-
- [167] A. Debski, W. Gasior, Z. Moser, und R. Major. *Enthalpy of formation of Au-Sn intermetallic phases. Part II.* Journal of Alloys and Compounds 509 (21): 6131–6134, 2011.
- [168] D. E. Eastman. *Photoelectric Work Functions of Transition, Rare-Earth, and Noble Metals.* Physical Review B 2 (1): 1–2, 1970.
- [169] H. B. Michaelson. *Work Function of Elements and its Periodicity.* Journal of Applied Physics 48 (11): 4729–4733, 1977.
- [170] P. C. Kemeny, J. Azoulay, M. Cardona, und L. Ley. *Photoelectron spectra of GeS, GeSe, SnS and SnSe and their relation to structural trends and phase transitions within the average-valence-⟨5⟩ compounds.* Il Nuovo Cimento B Series 11 39 (2): 709–714, 1977.
- [171] W. Wang, K. K. Leung, W. K. Fong, S. F. Wang, Y. Y. Hui, S. P. Lau, Z. Chen, L. J. Shi et al.. *Molecular beam epitaxy growth of high quality p-doped SnS van der Waals epitaxy on a graphene buffer layer.* Journal of Applied Physics 111 (9): 093520, 2012.
- [172] H. R. Chandrasekhar, R. G. Humphreys, U. Zwick, und M. Cardona. *IR and Raman-spectra of 4-6 Compounds SnS and SnSe.* Physical Review B 15 (4): 2177–2183, 1977.
- [173] S. Goodwin, F. amd Guruswamy, K. Kainer, C. Kammer, W. Knabl, A. Koethe, G. Leichtfried, G. Schlamp, R. Stickler et al.. Kapitel 3.1 Metals, 161–430, *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data.* W. Martienssen und H. Warlimont, (Herausgeber). Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [174] R. Miles, K. Hynes, und I. Forbes. *Photovoltaic solar cells: An overview of state-of-the-art cell development and environmental issues.* Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 51 (1-3): 1–42, 2005.
- [175] J. C. Muijsers, T. Weber, R. M. vanHardeveld, H. W. Zandbergen, und J. W. Niemantsverdriet. *Sulfidation study of molybdenum oxide using MoO₃/SiO₂/Si(100) model catalysts and Mo₃^(IV)-sulfur cluster compounds.* Journal of Catalysis 157 (2): 698–705, 1995.
- [176] C. A. Papageorgopoulos und W. Jaegermann. *Li intercalation across and along the van der waals surfaces of MoS₂(0001).* Surface Science 338 (1-3): 83–93, 1995.
- [177] T. Shibata, Y. Muranushi, T. Miura, und T. Kishi. *Chemical and structural characterization of SnS₂ single crystals grown by low-temperature chemical vapor transport.* Journal of Materials Science 26 (18): 5107–5112, 1991.
- [178] G. M. Liu, T. Schulmeyer, J. Brotz, A. Klein, und W. Jaegermann. *Interface properties and band alignment of Cu₂S/CdS thin film solar cells.* Thin Solid Films 431: 477–482, 2003.
- [179] R. B. Hall, R. W. Birkmire, J. E. Phillips, und J. D. Meakin. *Thin film polycrystalline Cu₂S-Cd_{1-x}Zn_xS solar cells of 10 % efficiency.* Applied Physics Letters 38 (11): 925–926, 1981.
- [180] E. Aperathitis, F. J. Bryant, und C. G. Scott. *Evaporated copper sulfide layers for all-vacuum evaporated Cu_xS/Cds solar cells.* Solar Energy Materials 20 (1-2): 15–28, 1990.
- [181] H. W. Schock. *Analyse und Optimierung des Aufdampfvorgangs zur Herstellung halbleitender Dünnschichten aus II-VI-Verbindungen für Dünnschichtsolarzellen.* Dissertation, Universität Stuttgart, 1986.

-
- [182] S. Siebentritt. *Alternative buffers for chalcopyrite solar cells*. Solar Energy 77 (6): 767–775, 2004.
- [183] A. M. A. Haleem und M. Ichimura. *Wide Bandgap InS-based Thin Film: Deposition, Characterization, and Application for SnS Solar Cells*. Japanese Journal of Applied Physics 48 (3): 035506–035511, 2009.
- [184] A. Akkari, C. Guasch, M. Castagne, und N. Kamoun-Turki. *Optical study of zinc blend SnS and cubic In₂S₃: Al thin films prepared by chemical bath deposition*. Journal of Materials Science 46 (19): 6285–6292, 2011.
- [185] A. M. Haleem, M. Sugiyama, und M. Ichimura. *Sulphurization of the Electrochemically Deposited Indium Sulphide Oxide Thin Film and Its Photovoltaic Applications*. Material Sciences and Applications 3: 802–806, 2012.
- [186] A. Benes. *CdS_xO_y Buffer Layers for CdTe Thin Film Solar Cells Production, Characterisation and Device Performance*. Masterarbeit, TU Darmstadt, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, FG Oberflächenforschung, 2013.
- [187] A. Gupta, K. Allada, S. H. Lee, und A. D. Compaan. *Oxygenated CdS Window Layer for Sputtered CdS/CdTe Solar Cells*. In R. Noufi, W. N. Shafarman, D. Cahen, und L. Stolt, (Herausgeber), *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Auflage 763, 341 – 346. 2003.
- [188] D. C. Reynolds und S. J. Czyzak. *Mechanism for Photovoltaic and Photoconductivity Effects in Activated CdS Crystals*. Physical Review 96 (6): 1705–1705, 1954.
- [189] L. M. Fraas und Y. Ma. *CdS thin films for terrestrial solar cells*. Journal of Crystal Growth 39 (1): 92–107, 1977.
- [190] *GESTIS-Stoffdatenbank (Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung)*.
- [191] E. M. Feldmeier. *Grenzflächenmodifikation des CdS/ CdTe Heterokontaktes für CdTe Dünnschichtsolarzellen*. Dissertation TU Darmstadt (noch nicht veröffentlicht).
- [192] A. Fuchs. *Sputter-Deposition von Cadmiumsulfid-Schichten für Cadmiumtellurid-Dünnschichtsolarzellen*. Diplomarbeit, TU Darmstadt, 2009.
- [193] E. M. Feldmeier, A. Fuchs, J. Schaffner, H.-J. Schimper, A. Klein, und W. Jaegermann. *Comparison between the structural, morphological and optical properties of CdS layers prepared by Close Space Sublimation and RF magnetron sputtering for CdTe solar cells*. Thin Solid Films 519 (21): 7596–7599, 2011.
- [194] J. Türck. *Präparation und Charakterisierung von gradierten Pufferschichten für CdTe Solarzellen*. Diplomarbeit, TU Darmstadt, FB Material- und Geowissenschaften, FG Oberflächenforschung, 2010.
- [195] P. G. Schroeder, C. B. France, J. B. Park, und B. A. Parkinson. *Orbital alignment and morphology of pentacene deposited on Au (111) and SnS₂ studied using photoemission spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry B 107 (10): 2253–2261, 2003.

-
- [196] F. Säuberlich. *Oberflächen und Grenzflächen polykristalliner kathodenzerstäubter Zinkoxid-Dünnschichten: Präparation und Charakterisierung*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2006.
- [197] G. A. Somorjai und D. W. Jepsen. *Evaporation Mechanism of CdS Single Crystals .I. Surface Concentration and Temperature Dependence of Evaporation Rate*. Journal of Chemical Physics 41 (5): 1389–1393, 1964.
- [198] A. Romeo, A. Terheggen, D. Abou-Ras, D. L. Batzner, F. J. Haug, M. Kalin, D. Rudmann, und A. N. Tiwari. *Development of thin-film Cu(In,Ga)Se-2 and CdTe solar cells*. Progress In Photovoltaics 12 (2-3): 93–111, 2004.
- [199] D. Bonnet. *Manufacturing of CSS CdTe solar cells*. Thin Solid Films 361–362 (0): 547–552, 2000.
- [200] X. Wu. *High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells*. Solar Energy 77 (6): 803–814, 2004.
- [201] I. Riech, J. L. Pena, O. Ares, A. Rios-Flores, V. Rejon-Moo, P. Rodriguez-Fragoso, und J. G. Mendoza-Alvarez. *Effect of annealing time of CdCl₂ vapor treatment on CdTe/CdS interface properties*. Semiconductor Science and Technology 27 (4): 045015, 2012.
- [202] M. A. Green. *General temperature dependence of solar cell performance and implications for device modelling*. Progress In Photovoltaics 11 (5): 333–340, 2003.
- [203] C. R. Osterwald, T. Glatfelter, und J. Burdick. *Comparison of the temperature coefficients of the basic I-V parameters for various types of solar cells*. Conference Record of the Nineteenth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Troy, Michigan 188–193, 1987.
- [204] T. H. Cheng, J. Y. Chen, W. W. Hsu, C. W. Liu, C. Y. Hsiao, und H. R. Tseng. *Defect related negative temperature coefficient of short circuit current of Cu(In, Ga)Se₂ solar cells*. 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Seattle, WA 001252–001254, 2011.
- [205] J. Song, S. S. Li, R. Noufi, T. J. Anderson, und O. D. Crisalle. *Investigation of CdZnS Buffer Layers on the Performance of CuInGaSe₂ and CuGaSe₂ Solar Cells*. In Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversio. 2006.
- [206] Y. L. Soo, W. H. Sun, S. C. Weng, Y. S. Lin, S. L. Chang, L. Y. Jang, X. Wu, und Y. Yan. *Local environment surrounding S and Cd in CdS:O thin film photovoltaic materials probed by X-ray absorption fine structures*. Applied Physics Letters 89 (13): 131908–131910, 2006.
- [207] J. M. Kephart, R. Geisthardt, und W. S. Sampath. *Sputtered, Oxygenated CdS Window Layers for Higher Current in CdS/CdTe Thin Film Solar Cells*. In 2012 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference. 2012.
- [208] R. V. Siriwardane und J. M. Cook. *Interactions of SO₂ with sodium deposited on CaO*. Journal of Colloid and Interface Science 114 (2): 525–535, 1986.
- [209] T. Shimada, F. S. Ohuchi, und B. A. Parkinson. *Thermal decomposition of SnS₂ and SnSe₂: Novel molecular-beam epitaxy sources for sulfur and selenium*. Journal of Vacuum Science & Technology A-vacuum Surfaces and Films 10 (3): 539–542, 1992.

-
- [210] M. Nozaki, H. and Onoda, M. Sekita, K. Kosuda, und T. Wada. *Variation of lattice dimensions in epitaxial SnS films on MgO(001)*. Journal of Solid State Chemistry 178 (1): 245–252, 2005.
- [211] B. F. Bilenkii, Mokolaic.AG, und D. M. Freik. *Structure and optical properties of epitaxial SnTe - SnSe- and SnS-layers*. Physica Status Solidi 28 (1): K5–&, 1968.
- [212] M. Devika, N. K. Reddy, M. Prashantha, K. Ramesh, S. V. Reddy, Y. B. Hahn, und K. R. Gunasekhar. *The physical properties of SnS films grown on lattice-matched and amorphous substrates*. Physica Status Solidi A - Applications and Materials Science 207 (8): 1864–1869, 2010.
- [213] R. Schlaf, C. Pettenkofer, und W. Jaegermann. *Band lineup of a SnS₂/SnSe₂/SnS₂ semiconductor quantum well structure prepared by van der Waals epitaxy*. Journal of Applied Physics 85 (9): 6550–6556, 1999.
- [214] T. Shimada, F. S. Ohuchi, und B. A. Parkinson. *Work Function and Photothreshold of Layered Metal Dichalcogenides*. Japanese Journal of Applied Physics Part 1-regular Papers Short Notes & Review Papers 33 (5A): 2696–2698, 1994.
- [215] N. Naghavi, S. Spiering, M. Powalla, B. Cavana, und D. Lincot. *High-efficiency copper indium gallium diselenide (CIGS) solar cells with indium sulfide buffer layers deposited by atomic layer chemical vapor deposition (ALCVD)*. Progress In Photovoltaics: Research and Applications 11 (7): 437–443, 2003.
- [216] P. Pistor. *Formation and Electronic Properties of In₂S₃/ Cu(In,Ga)Se₂ Junctions and Related Thin Film Solar Cells*. Dissertation, Freie Universität Berlin, 2009.
- [217] N. Barreau. *Indium sulfide and relatives in the world of photovoltaics*. Solar Energy 83 (3): 363–371, 2009.
- [218] M. Mathew. *Engineering the Properties of Indium Sulfide for Thin Film Solar Cells by Doping*. Dissertation, Cochin University of Science and Technology, India, 2009.
- [219] M. Reghima, A. Akkari, C. Guasch, und N. Kamoun-Turki. *Effect of indium doping on physical properties of nanocrystallized SnS zinc blend thin films grown by chemical bath deposition*. Journal of Renewable and Sustainable Energy 4 (1): 011602–011613, 2012.
- [220] A. Klein und F. Säuberlich. Kapitel 4. Surfaces and Interfaces of Sputter-Deposited ZnO Films, 125–185, *Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*. R. Hull, J. Parisi, R. M. Osgood, und H. Warlimont, (Herausgeber). Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- [221] N. A. Allsop, A. Schonmann, H. J. Muffler, M. Bar, M. C. Lux-Steiner, und C. H. Fischer. *Spray-ILGAR indium sulfide buffers for Cu(In, Ga)(S, Se)₂ solar cells*. Progress In Photovoltaics 13 (7): 607–616, 2005.
- [222] D. Hariskos, R. Menner, E. Lotter, S. Spiering, und M. Powalla. *Magnetron sputtering of indium sulphide as the buffer layer in Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells*. In *20th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 1713–1716. Barcelona, Spain, 2005.
- [223] A. Strohm, L. Eisenmann, R. K. Gebhardt, A. Harding, T. Schlotzer, D. Abou-Ras, und H. W. Schock. *ZnO/In_xS_y/Cu(In,Ga)Se₂ solar cells fabricated by coherent heterojunction formation*. Thin Solid Films 480: 162–167, 2005.

-
- [224] D. Ferro, V. Piacente, und P. Scardala. *Sublimation behavior of indium trisulfide studied by a simultaneous torsion and Knudsen technique*. Journal of Materials Science Letters 7 (12): 1301–1304, 1988.
- [225] P. M. R. Kumar, T. T. John, C. S. Kartha, K. P. Vijayakumar, T. Abe, und Y. Kashiwaba. *Effects of thickness and post deposition annealing on the properties of evaporated In_2S_3 thin films*. Journal of Materials Science 41 (17): 5519–5525, 2006.
- [226] T. Schulmeyer, A. Klein, R. Kniese, und M. Powalla. *Band offset at the $\text{CuGaSe}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ heterointerface*. Applied Physics Letters 85 (6): 961–963, 2004.
- [227] S. Spiering, D. Hariskos, M. Powalla, N. Naghavi, und D. Lincot. *Cd-free $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin-film solar modules with In_2S_3 buffer layer by ALCVD*. Thin Solid Films 431-432: 359–363, 2003.
- [228] A. Islam, M. Matin, M. Aliyu, Y. Sulaiman, und N. Amin. *A numerical analysis on $\text{CdS}:\text{O}$ window layer for higher efficiency CdTe solar cells*. In *1st International Conference on the Developments in Renewable Energy Technology (ICDRET)*, 1–4. 17-19 Dec. 2009.
- [229] V. Krishnakumar. *Studies on transparent conducting oxides for CdTe solar cells*. Dissertation, Bharathidasan University, Indien, 2008.
- [230] Kapitel Physical Constants of Inorganic Compounds, 4–61, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*. D. R. Lide, Herausgeber. CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
- [231] T. H. Sajeesh, N. Poornima, C. S. Kartha, und K. P. Vijayakumar. *Unveiling the defect levels in SnS thin films for photovoltaic applications using photoluminescence technique*. Physica Status Solidi A - Applications and Materials Science 207 (8): 1934–1939, 2010.
- [232] T. H. Sajeesh, K. B. Jinesh, M. Rao, C. S. Kartha, und K. P. Vijayakumar. *Defect levels in SnS thin films prepared using chemical spray pyrolysis*. Physica Status Solidi A - Applications and Materials Science 209 (7): 1274–1278, 2012.
- [233] D. K. Schroder. *Semiconductor Material and Device Characterization*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006.

Anhang

A Temperaturkalibrierung

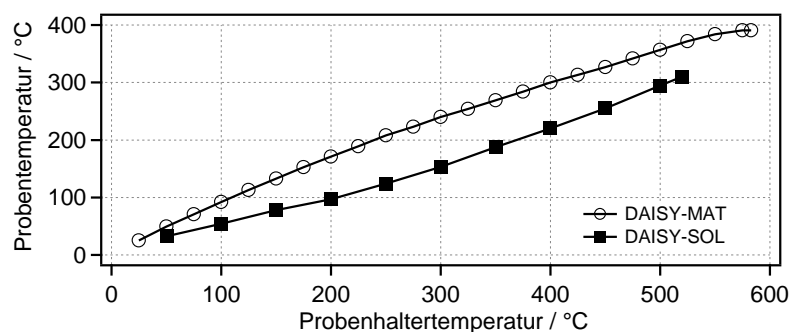


Abbildung A1.: Korrelation zwischen der Temperatur der Probenhalterung, die im Depositionsprogramm vorgegeben wird, und der tatsächlichen Temperatur der Probe für die PVD-Kammern am DAISY-MAT und SOL.

B Atomare Empfindlichkeitsfaktoren

Tabelle B1.: Übersicht der atomaren Empfindlichkeitsfaktoren ASF , die für die Stöchiometriebestimmungen aus den XPS-Messungen am DAISY-MAT [111] und -SOL [112] verwendet wurden.

Emissionslinie	$ASF_{\text{DAISY-MAT}}$	$ASF_{\text{DAISY-SOL}}$
S2p	0,570	0,54
Sn3d _{5/2}	4,095	4,3
In3d _{5/2}	–	3,9
Cd3d _{5/2}	–	3,5
O1s	–	0,66

C Mathematische Anpassung von XPS-Spektren verschiedener Grenzflächenexperimente

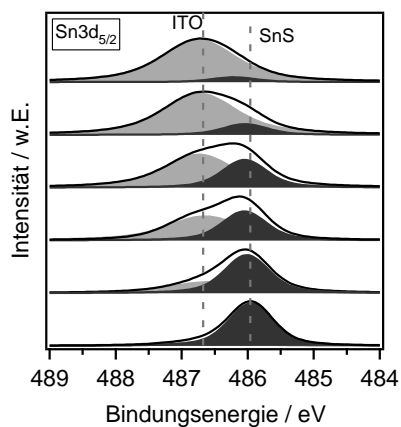


Abbildung C2.: Mathematische Anpassung der $\text{Sn}3d_{5/2}$ Emissionslinie beim Grenzflächenexperiment $\text{SnS}|\text{ITO}$. (Kapitel 9.6)

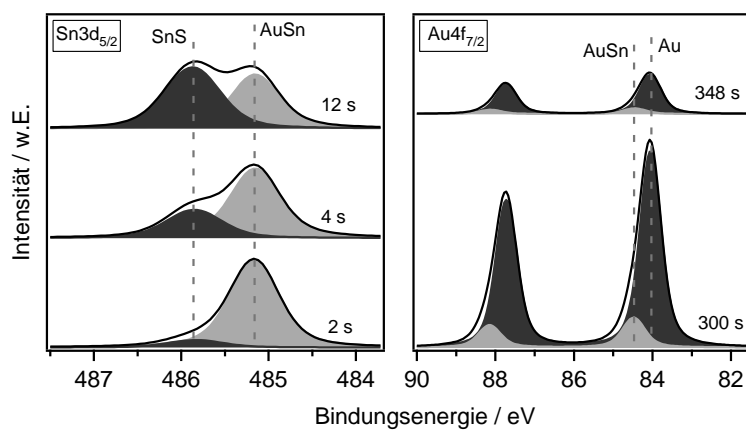


Abbildung C3.: Mathematische Anpassung der $\text{Sn}3d_{5/2}$ - und $\text{Au}4f$ -Emissionslinien beim Grenzflächenexperiment $\text{Au}|\text{SnS}$ mit zwei Voigtfunktionen. (Kapitel 10.1.1)

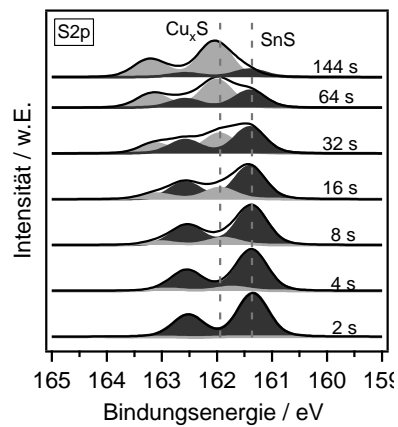


Abbildung C4.: Mathematische Anpassung der S2p-Emissionslinien beim Grenzflächenexperiment SnS|Cu₂S (Kapitel 10.3).

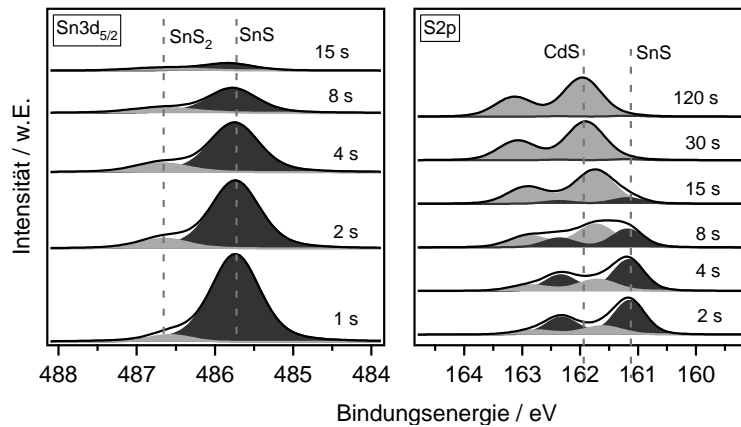


Abbildung C5.: Mathematische Anpassung der Sn3d_{5/2}- und S2p-Emissionslinie beim Grenzflächenexperiment SnS|CdS(Sputt). (Kapitel 11.1.3)

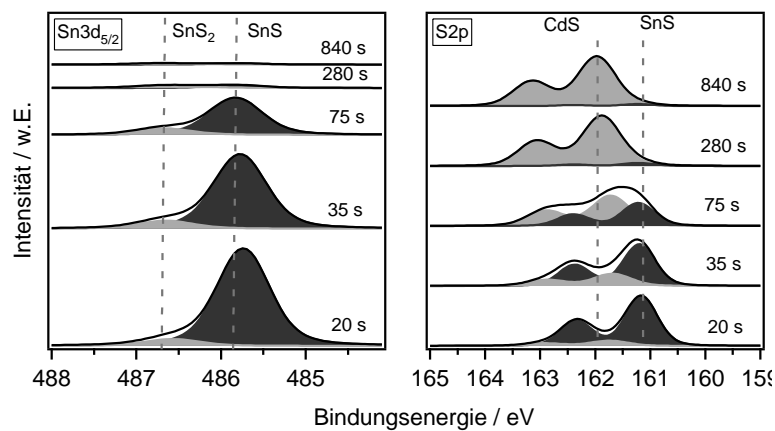


Abbildung C6.: Mathematische Anpassung der Sn3d_{5/2}- und S2p-Emissionslinien beim Grenzflächenexperiment SnS|CdS(Sputt) (Kapitel 11.1.3).

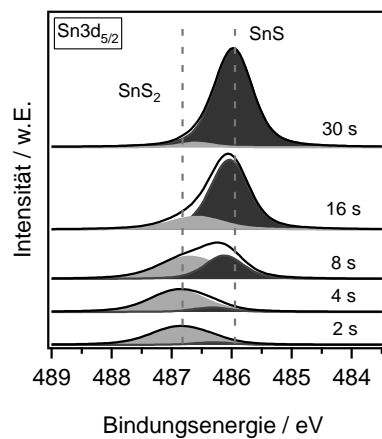


Abbildung C7.: Mathematische Anpassung der $\text{Sn}3d_{5/2}$ -Emissionslinien beim Grenzflächenexperiment CdO_xS_y | SnS (Kapitel 11.1.3).

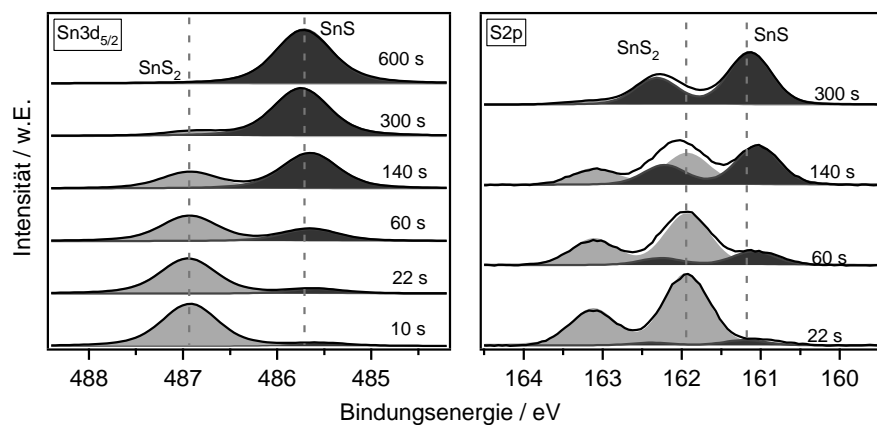


Abbildung C8.: Mathematische Anpassung der $\text{Sn}3d_{5/2}$ - und $\text{S}2p$ -Emissionslinien beim Grenzflächenexperiment SnS_2 | SnS . (Kapitel 11.3.3)

D Solarzellen

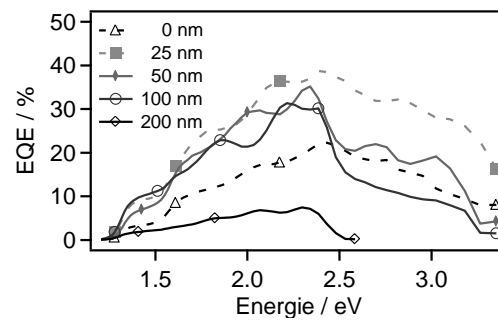


Abbildung D9.: Externe Quanteneffizienz der 4 mm² großen SnS-Superstratsolarzellen (AZO|CdS|SnS|Au) mit unterschiedlich dicken CdS Pufferschichten (Kapitel 11.1.4)..



Abbildungsverzeichnis

2.1.	Energiebänder in Metallen, Halbleitern und Isolatoren bei $T = 0\text{ K}$	6
2.2.	Bandschemata von direkten und indirekten Halbleitern.	7
2.3.	Schematische Darstellung der Rekombinationsprozesse in einem Halbleiter.	7
2.4.	Oberflächenpotentiale für Metalle und Halbleiter	8
2.5.	Banddiagramme und Ladungsträgerkonzentrationen für verschiedene Randschichten. . .	9
2.6.	Darstellung der Energiebänder bei der Kontaktbildung zweier Metalle.	9
2.7.	Darstellung der Energiebänder bei der Kontaktbildung zwischen Halbleiter und Metall. .	10
2.8.	a) Darstellung der Energiebänder bei der Kontaktbildung zweier Halbleiter. b) Halbleiter-Heterokontakte des Typ I und Typ II.	11
2.9.	Grenzflächenindex S als Funktion der Elektronegativitätsdifferenz (aus [21])	12
3.1.	Schematische Darstellung und beispielhafter Bandverlauf einer pn-Dünnschichtsolarzelle	15
3.2.	Schematische Darstellung der idealen Bandstruktur einer Solarzelle	16
3.3.	Schematische Stromdichte-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle ohne und mit Beleuch- tung sowie Leistung-Spannungs-Kennlinie einer beleuchteten Solarzelle	17
3.4.	a) Ersatzschaltbild einer Solarzelle im Ein-Dioden-Modell. b) Einfluss von in Serie und parallel geschalteten Widerständen auf die Kennlinie einer CdTe-Solarzelle.	19
3.5.	Semiempirische und theoretische Grenze des Wirkungsgrads (aus [6])	21
4.1.	Phasendiagramm des Sn-S-Systems. (Entnommen aus [42])	24
4.2.	Kristallstrukturen von SnS, SnS ₂ und Sn ₂ S ₃ (aus[44]).	25
4.3.	Dampfdrücke von SnS(g) über SnS(s) sowie S ₂ (g) über SnS ₂ (s) und Sn ₂ S ₃ (s) nach [8] .	25
4.4.	Anzahl der Publikationen zum Thema SnS-Solarzellen pro Jahr	26
4.5.	Bandanpassungen zwischen SnS und verschiedenen Pufferschichten [10, 79]	28
5.1.	Schematische Darstellung eines Planarmagnetrons	31
5.2.	Funktionsweise und Aufbau eines Photoelektronenspektrometers.	32
5.3.	Beispielhafte UP- und XP-Spektren eines Grenzflächenexperiments und dass daraus ab- zuleitende Banddiagramm	35
5.4.	Wechselwirkungen zwischen Primärelektronenstrahl und Probe beim REM.	37
6.1.	Schematische Darstellung der integrierten Systeme DAISY-MAT und DAISY-SOL.	41
6.2.	Schematische Darstellung der Vakuumkammer für die thermische Verdampfung.	42
6.3.	Zeichnungen der Probenhalter am DAISY-SOL und DAISY-MAT (von Gabi Haindl)	44
7.1.	Beispiel eines typischen Depositionsprogramms für die SnS-Abscheidung.	46
7.2.	Beispiel eines typischen Depositionsprogramms für die In ₂ S ₃ -Abscheidung.	48
7.3.	Tiegel- und Substrattemperaturprofil für die Cu ₂ S-Deposition.	49
7.4.	Graphische Darstellung einer Kalibrationsmessung am DAISY-SOL.	51
7.5.	Schematischer Aufbau des Solarsimulators	53
7.6.	Schematischer Aufbau des EQE-Messplatzes.	54

8.1.	Schematische Darstellung der verwendeten Tiegelgeometrien	58
8.2.	Änderung der Bandlücke und des Depositionsdrucks mit zunehmender Probennummer nach einer Neubefüllung des Tiegels	59
8.3.	Fotografien der SnS und SnS ₂ Ausgangsmaterialien.	60
8.4.	XP-Detailspektren der verschiedenen SnS- und SnS ₂ -Ausgangsmaterial.	61
8.5.	Solarzellenwirkungsgrade als Funktion aufsteigender Probennummer.	61
8.6.	Fotografien von SnS-Schichten, die bei Substrattemperaturen von 60 °C bis 270 °C auf AZO-Substraten (Fraunhofer IST) hergestellt wurden.	62
8.7.	SnS-Wachstums- und SnS-Verdampfungsrate in Abhängigkeit der Substrattemperatur (links). Abhängigkeit der Lage des Fermi-niveaus, der Bandlücke und des Sn/S-Verhältnisses von der Substrattemperatur (rechts).	63
8.8.	Röntgendiffraktogramme der bei unterschiedlichen Substrattemperaturen hergestellten SnS-Schichten.	65
8.9.	Ramanspektren zweier SnS-Proben, die bei einer Substrattemperatur von 60 °C bzw. 210 °C hergestellt wurden.	65
8.10.	REM-Aufnahmen von SnS-Schichten, die bei Substrattemperaturen zwischen 60 °C und 250 °C hergestellt wurden.	66
8.11.	REM-Querschnittsaufnahmen von SnS-Schichten, die bei Substrattemperaturen zwischen 70 °C und 270 °C hergestellt wurden.	67
8.12.	Strom-Spannungs-Kennlinien von Solarzellen mit SnS-Schichten, die bei verschiedenen Substrattemperaturen hergestellt wurden a) ohne und b) mit CdS- Pufferschicht.	68
8.13.	Externe Quanteneffizienzen von AZO CdS SnS Au-Solarzellen, deren SnS-Schichten bei verschiedenen Substrattemperaturen hergestellt wurden.	70
8.14.	Sn/S-Verhältnis von SnS-Schichten auf AZO-Substraten in Abhängigkeit der Tiegeltemperatur bei verschiedenen Substrattemperaturen.	71
8.15.	Sn/S-Verhältnis und $E_{\text{VBM}} - E_{\text{F}}$ in Abhängigkeit des bei der SnS-Deposition verwendeten Abstandes zwischen Substrat und Tiegel.	72
8.16.	Kenndaten der AZO SnS Au-Solarzelle in Abhängigkeit des bei der SnS-Deposition verwendeten Abstandes zwischen Substrat und Tiegel.	72
8.17.	Fotografien der bei RT und 175 °C hergestellten SnS-Proben, die bei 100 °C bzw. 200 °C für 30 min im Vakuum geheizt wurden.	73
8.18.	Vergleich der Bindungsenergien und Sn/S-Verhältnisse von SnS-Schichten vor und nach einem in-situ Heizschritt.	74
8.19.	REM-Aufnahmen von SnS-Proben, die bei 25 °C (a-c) oder 175 °C (d-f) präpariert und anschließend bei Temperaturen von 100 °C bzw. 200 °C für 30 min im Vakuum geheizt wurden.	75
8.20.	Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (links) und externe Quanteneffizienzmessungen (rechts) von AZO CdS SnS Au-Solarzellen. Die SnS-Schichten wurde bei 25 °C hergestellt und anschließend bei 100 °C bzw. 200 °C für 30 min im Vakuum geheizt.	76
8.21.	Stromdichte-Spannungs-Kennlinien von AZO CdS SnS Au-Solarzellen. Die SnS-Schichten wurde bei 175 °C hergestellt und anschließend bei 100 °C bzw. 200 °C für 30 min im Vakuum geheizt.	77
8.22.	Schemazeichnung des experimentellen Aufbaus für die ex-situ Temperaturbehandlung der SnS-Proben.	77

8.23.	Fotografien der SnS-Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen für 30 min im Rohrofen geheizt wurden.	78
8.24.	REM-Aufnahmen von SnS-Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen für 30 min im Rohrofen geheizt wurden.	79
8.25.	Vergleich der Schichtdicke und des SnS-Anteils von SnS-Schichten, die bei verschiedenen Temperaturen im Rohrofen geheizt wurden.	80
8.26.	Ex-situ XP-Spektren der bei verschiedenen Temperaturen im Rohrofen geheizten SnS-Proben.	80
8.27.	Stromdichte-Spannungs-Kennlinien von AZO CdS SnS Au-Solarzellen. Die SnS-Schichten wurden ex-situ in einer Stickstoffatmosphäre bei unterschiedlichen Temperaturen für 30 min geheizt.	81
9.1.	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der vier verschiedenen TCOs	84
9.2.	Rauheitsprofile der verschiedenen TCO-Substrate.	85
9.3.	XP-Detailspektren sowie die UP-Spektren der verschiedenen TCO-Substrate vor und nach einem zehnminütigen Sauerstoffplasma.	86
9.4.	Veränderung des Abstands zwischen Fermienergie und Valenzbandmaximum, der Austrittsarbeit und der Ionisierungsenergie der TCOs durch ein Sauerstoffplasma.	87
9.5.	XP-Detailspektren und UP-Spektren von SnS auf verschiedenen TCO-Substraten.	88
9.6.	Ramanspektren der SnS-Schichten auf AZO, ITO SnO ₂ , FTO und FTO SnO ₂ -Substraten	88
9.7.	Rauheitsprofile der SnS-Schichten auf den verschiedenen TCO-Substraten	89
9.8.	REM-Aufnahmen von ca. 1 μ m dicken SnS-Schichten auf verschiedenen TCOs.	90
9.9.	XP-Detailspektren und UP-Spektren von CdS auf verschiedenen TCOs.	91
9.10.	XP-Detailspektren und UP-Spektren von SnS auf verschiedenen TCO CdS-Proben.	91
9.11.	REM-Aufnahmen von ca. 1 μ m dicken SnS-Schichten auf TCO CdS-Substraten.	92
9.12.	Strom-Spannungs-Kennlinien von Solarzellen mit verschiedenen TCO-Frontkontakten. .	93
9.13.	Strom-Spannungs-Kennlinien von Solarzellen mit verschiedenen TCO-Frontkontakten und CdS-Pufferschicht	94
9.14.	XP-Detailspektren beim sukzessiven Abscheiden von SnS auf AZO.	95
9.15.	a) Valenzbandspektren der AZO, der SnS sowie der AZO-Schicht mit 0,2 nm SnS zur Bestimmung der Lage des Valenzbandmaximum. b) Veränderung der Bindungsenergien mit der Depositionszeit für die verschiedenen Emissionslinien.	96
9.16.	Experimentell ermittelte Bandanpassung an der Grenzflächen AZO SnS.	96
9.17.	XP-Detailspektren beim Sputtertiefenprofil der AZO SnS-Probe.	97
9.18.	a) Vergrößerte und b) normierte Darstellung der XP-Detailspektren beim Sputtertiefenprofil der AZO SnS-Probe.	98
9.19.	XP-Detailspektren beim sukzessiven Abscheiden von ITO auf SnS.	99
9.20.	a) Intensitätsabnahme der S2p-Emissionslinie mit steigender Depositionszeit sowie b) Entwicklung der Bindungsenergien mit zunehmender ITO-Schichtdicke.	100
9.21.	a) UP-Spektren der reinen SnS und ITO-Schicht und b) experimentell ermittelte Bandanpassung an der Grenzfläche SnS ITO.	100
10.1.	XP-Detailspektren bei der sukzessiven Abscheidung von Au auf SnS.	104
10.2.	Mathematische Anpassung der Sn3d _{5/2} - und Au4f _{7/2} -Emissionslinien beim Grenzflächenexperiment SnS Au bei unterschiedlichen Au-Schichtdicken.	105

10.3.	a) Intensitätsentwicklung I/I_0 der $\text{Sn}3d_{5/2}$ - und $\text{S}2p$ -Emissionslinien des SnS -Substrats mit zunehmender Au-Bedeckung. b) Entwicklung der Bindungsenergien mit zunehmender Au-Schichtdicke beim Grenzflächenexperiment $\text{SnS} \text{Au}$	106
10.4.	a) Differenzvalenzbandspektren beim Grenzflächenexperiment $\text{SnS} \text{Au}$. b) gemessene Valenzbandspektren verschiedener Au-Sn-Legierungen [166]	106
10.5.	a) UP-Spektren des SnS -Substrats und der Au-Schicht. b) Bandanpassung an der Grenzfläche $\text{SnS} \text{Au}$	107
10.6.	XP-Detailspektren bei der sukzessiven Abscheidung von SnS auf Au	108
10.7.	a) Intensitätsentwicklung der $\text{Au}4f$ - und $\text{Au}4d_{5/2}$ -Emissionslinien des Au -Substrats mit fortschreitender SnS -Bedampfung. b) Entwicklung der Bindungsenergien mit zunehmender SnS -Schichtdicke beim Grenzflächenexperiment $\text{Au} \text{SnS}$	109
10.8.	a) UP-Spektren des Au -Substrats und der SnS -Schicht. b) Bandanpassung an der Grenzfläche $\text{Au} \text{SnS}$	109
10.9.	REM-Aufnahme einer SnS -Schicht auf einem $\text{Glas} \text{Mo} \text{Au}$ -Substrat.	110
10.10.	Rauheitsprofil und Rauheitsparameter einer Au-Schicht und einer $\text{Au} \text{SnS}$ -Probe	110
10.11.	Röntgendiffraktogramme einer SnS -Schicht auf einem $\text{Glas} \text{Mo} \text{Au}$ -Substrat.	111
10.12.	Ramanspektrum einer SnS -Schicht auf einem $\text{Glas} \text{Mo} \text{Au}$ -Substrat.	112
10.13.	Darstellung der SnS -Oberfläche und der Doppelschichtstruktur beim Wachstum auf Au . .	112
10.14.	Bauelementstrukturen der Substrat- und Superstratsolarzellen mit Au-Rückkontakt . . .	113
10.15.	a) Stromdichte-Spannungs-Kennlinien und b) externe Quanteneffizienz einer Substratsolarzelle (A) und Superstratsolarzelle (B).	114
10.16.	XP-Detailspektren bei der sukzessiven Abscheidung von SnS auf Mo_xO_y	116
10.17.	Normierte Darstellung der XP-Spektren der $\text{Sn}3d_{5/2}$ - und $\text{S}2p$ -Emissionslinien aus Abbildung 10.16.	117
10.18.	Entwicklung der Bindungsenergien mit fortschreitender SnS -Schichtdicke beim Grenzflächenexperiment $\text{Mo}_x\text{O}_y \text{SnS}$	117
10.19.	a) UP-Spektren des Mo_xO_y -Substrats und der SnS -Schicht. b) Bandanpassung an der Grenzfläche $\text{Mo}_x\text{O}_y \text{SnS}$	118
10.20.	XP-Detailspektren bei der sukzessiven Abscheidung von SnS auf Mo	119
10.21.	a) Intensitätsentwicklung der $\text{Mo}3d$ -, $\text{Sn}3d_{5/2}$ - und $\text{S}2p$ -Emissionslinien beim Grenzflächenexperiment $\text{Mo} \text{SnS}$. b) Logarithmische Darstellung der Intensitätsabnahme der $\text{Mo}3d$ -Emissionslinie.	119
10.22.	a) Normierte Darstellung der XP-Spektren der $\text{Mo}3d$ - und $\text{Sn}3d_{5/2}$ -Emissionslinien aus Abbildung 10.20. b) Entwicklung der Bindungsenergien mit zunehmender SnS -Depositionszeit beim Grenzflächenexperiment $\text{Mo} \text{SnS}$	120
10.23.	a) UP-Spektren des Mo -Substrats und der SnS -Schicht. b) Bandanpassung an der Grenzfläche $\text{Mo} \text{SnS}$	120
10.24.	XP-Detailspektren bei der sukzessiven Abscheidung von Mo auf SnS	121
10.25.	a) Normierte Darstellung der XP-Spektren aus Abbildung 10.24. b) Bindungsenergieänderung der Emissionslinien von MoSn mit zunehmender Mo -Abscheidung.	122
10.26.	a) Entwicklung der Bindungsenergien mit fortschreitender Mo -Abscheidung auf dem SnS -Substrat. b) UP-Spektren des SnS -Substrats und der Mo -Schicht.	122
10.27.	Bandanpassung an der Grenzfläche $\text{SnS} \text{Mo}$	123
10.28.	REM-Aufnahme einer $\text{Mo}_x\text{O}_y \text{SnS}$ -Probe.	124
10.29.	Rauheitsprofil des Mo -Substrates sowie einer SnS -Schicht auf dem Mo -Substrat.	125

<hr/>	
10.30. Röntgendiffraktogramme einer SnS-Schicht auf einem Mo-Substrat.	125
10.31. Ramanspektrum einer Mo SnS-Probe mit ausschließlich SnS-Schwingungsbanden. . . .	126
10.32. Texturkoeffizienten für verschiedene Gitterebenen einer SnS-Schicht auf einem Mo-Substrat.	126
10.33. Kennlinie und <i>EQE</i> einer AZO CdS SnS Mo-Solarzelle.	127
10.34. XP-Detailspektren bei der sukzessiven Abscheidung von Cu _x S auf SnS.	128
10.35. a) Intensitätsentwicklung der Sn3d _{5/2} - und S2p-Linie des SnS-Substrates mit fortschreitender Cu _x S-Bedampfung. b) Entwicklung der Bindungsenergien mit der Cu _x S-Depositionszeit.	129
10.36. REM-Aufnahmen der Probe SnS Cu _x S des Grenzflächenexperiments (a-b) sowie der für die Solarzelle verwendeten SnS Cu _x S-Probe.	129
10.37. a) UP-Spektren des SnS-Substrats und der Cu _x S-Schicht. b) Bandanpassung an der Grenzfläche SnS Cu _x S.	130
10.38. a) Stromdichte-Spannungs-Kennlinien und b) externe Quanteneffizienzen der SnS-Solarzellen mit Cu _x S Au Rückkontakten.	131
10.39. Entwicklung der Kennwerte der SnS-Solarzelle mit Cu _x S Au-Rückkontakt mit zunehmender Heizzeit der Solarzelle bei 200°C.	132
10.40. Schematische Darstellung der SnS-Solarzelle mit Cu _x S Au-Rückkontakt.	132
10.41. Vergleich von SnS-Superstratsolarzellen mit Au- und Mo-Rückkontakt. a) Stromdichte-Spannungs-Kennlinie. b) Externe Quanteneffizienzmessung.	134
11.1. Rasterelektronenmikroskopieaufnahme einer CdS-Schicht auf einem AZO-Substrat . . .	137
11.2. Rauheitsprofil und -parameter einer 50 nm dicken CdS-Schicht auf einem AZO-Substrat	137
11.3. Röntgendiffraktogramm einer CdS-Schicht auf einem AZO-Substrat.	138
11.4. HREM-Aufnahmen der auf einer CdS-Pufferschicht hergestellten SnS-Schicht.	138
11.5. Rauheitsprofil und -parameter einer SnS-Schicht auf einem CdS-Substrat	139
11.6. Röntgendiffraktogramme von SnS auf einer CdS-Pufferschicht.	139
11.7. Texturkoeffizienten für verschiedene (hkl) einer SnS-Schicht auf einer CdS-Pufferschicht.	140
11.8. Ramanspektrum einer SnS-Schicht auf einem CdS-Puffer	140
11.9. XP-Detailspektren bei der sukzessiven Abscheidung von SnS auf CdS.	141
11.10. a) Mathematische Anpassung einiger Sn3d _{5/2} -Emissionslinien aus Abbildung 11.9 mit Anteilen von SnS und SnS ₂ . b) Entwicklung der Bindungsenergien der verschiedenen Emissionslinien mit fortschreitender SnS-Abscheidung auf dem CdS-Substrat.	142
11.11. a) UP-Spektren des CdS-Substrats und der SnS-Schicht. b) Bandanpassung an der Grenzflächen CdS SnS.	143
11.12. XP-Detailspektren bei der sukzessiven Abscheidung von gesputtertem CdS auf SnS. . . .	144
11.13. a) Entwicklung der Bindungsenergien der verschiedenen Emissionslinien bei fortschreitender Abscheidung von CdS auf SnS. b) UP-Spektren des SnS-Substrats und der CdS-Schicht des Grenzflächenexperiments SnS CdS(Sputtern).	145
11.14. a) Intensitätsentwicklung der Sn3d _{5/2} -Emissionslinie mit zunehmender CdS-Bedampfung (Sputtern). b) Bandanpassung an der Grenzflächen SnS CdS(Sputtern).	145
11.15. XP-Detailspektren bei der sukzessiven Abscheidung von thermisch verdampften CdS auf SnS.	146
11.16. a) Entwicklung der Bindungsenergien der verschiedenen Emissionslinien bei fortschreitender Abscheidung von CdS durch thermisches Verdampfen auf SnS. b) UP-Spektren des SnS-Substrats und der CdS-Schicht des Grenzflächenexperiments SnS CdS(PVD). . .	147

11.17. a) Intensitätsentwicklung der $\text{Sn3d}_{5/2}$ -Emissionslinie mit zunehmender CdS-Bedampfung (PVD). b) Bandanpassung an der Grenzflächen $\text{SnS} \text{CdS(PVD)}$	147
11.18. SnS-Solarzellen mit unterschiedlichen Bauelementstrukturen	148
11.19. Stromdichte-Spannungs-Kennlinien und EQE der am DAISY-MAT gefertigten SnS-Solarzellen mit den in Abbildung 11.18 gezeigten unterschiedlichen Bauelementstrukturen.	149
11.20. Strom-Spannungs-Kennlinien und normierte EQE der SnS-Solarzellen mit unterschiedlich dicken CdS Pufferschichten	151
11.21. Temperaturabhängigkeit der Kennwerte η , FF , U_{oc} , j_{sc} von $\text{AZO} \text{SnS} \text{Au}$ und $\text{AZO} \text{CdS} \text{SnS} \text{Au}$ Solarzellen.	152
11.22. Fotografien von CdO_xS_y -Schichten auf FTO-Substraten.	154
11.23. a) Transmissionsmessungen von CdO_xS_y -Schichten auf FTO-Substraten mit 0 %, 1 %, 3 % und 5 % Sauerstoffanteil im Sputtergas. In b) ist der aus den Transmissionsmessungen ermittelte Absorptionskoeffizient α über der Energie gezeigt.	154
11.24. XP-Detailspektren von CdO_xS_y -Pufferschichten, die mit unterschiedlichen Sauerstoffgehalten im Sputtergas präpariert wurden.	155
11.25. Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von CdO_xS_y -Schichten auf FTO-Substraten. . .	156
11.26. XP-Detailspektren von SnS-Schichten auf CdO_xS_y -Pufferschichten.	157
11.27. REM-Aufnahmen von SnS-Schichten, die auf CdO_xS_y -Puffern abgeschieden wurden. . . .	158
11.28. Rauheitsprofil und -parameter einer SnS-Schicht auf einer 3 %- CdO_xS_y -Schicht	158
11.29. Röntgendiffraktogramme von SnS auf einer CdO_xS_y -Schicht	159
11.30. Das Ramanspektrum einer SnS-Schicht auf einem $\text{AZO} \text{CdO}_x\text{S}_y$ (3 % O_2)-Substrat zeigt ausschließlich Schwingungsmoden, die dem SnS zuzuordnen sind.	159
11.31. Texturkoeffizienten für verschiedene (hkl) einer SnS-Schicht auf einem 3 %- CdO_xS_y -Puffer. .	160
11.32. XP-Detailspektren bei der schrittweisen Abscheidung von SnS auf CdO_xS_y	160
11.33. a) Normierte Intensität I/I_0 der $\text{Cd3d}_{5/2}$ -Emissionslinie über der SnS-Depositionszeit beim Grenzflächenexperiment $\text{CdO}_x\text{S}_y \text{SnS}$. b) Entwicklung der Bindungsenergien bei fortschreitender Deposition des SnS auf einer CdO_xS_y -Pufferschicht.	161
11.34. a) UP-Spektren des CdO_xS_y -Substrats und der SnS-Schicht und b) Bandanpassung an der Grenzflächen CdO_xS_y (3 % O_2) $ \text{SnS}$	162
11.35. Strom-Spannungs-Kennlinien und EQE der SnS-Solarzellen mit CdO_xS_y Pufferschicht. . .	163
11.36. Temperaturabhängigkeit der Solarzellenkennwerte von $\text{AZO} \text{CdO}_x\text{S}_y \text{SnS} \text{Au}$ -Solarzellen	164
11.37. XP-Übersichtsspektrum des SnS_2 -Einkristalls.	166
11.38. XP-Detailspektren des SnS_2 -Einkristalls	167
11.39. a) REM-Querschnittsaufnahme des SnS_2 -Einkristalls sowie b) Darstellung einer SnS_2 -Lage	167
11.40. XP-Detailspektren der auf einem SnS_2 -Einkristall aufgewachsenen SnS-Schicht	168
11.41. REM-Aufnahme einer SnS-Schicht auf einer SnS_2 -Pufferschicht.	168
11.42. Röntgendiffraktogramme der θ - 2θ -Messung von SnS auf SnS_2	169
11.43. Ramanspektrum einer SnS-Schicht auf einem SnS_2 -Einkristall	169
11.44. XP-Detailspektren bei sukzessiver Abscheidung von SnS auf SnS_2	170
11.45. a) Änderung der Intensität der Emissionslinien des SnS und SnS_2 in Abhängigkeit der Depositionszeit. b) Entwicklung der Bindungsenergien der verschiedenen Emissionslinien bei fortschreitender Abscheidung von SnS auf SnS_2	170
11.46. a) UP-Spektren des SnS_2 -Substrates und der SnS-Schicht und b) Bandanpassung an der Grenzflächen $\text{SnS}_2 \text{SnS}$	171

11.47. REM-Aufnahmen von In_2S_3 -Schichten	174
11.48. Rauheitsprofil und -parameter einer bei 100 °C hergestellten In_2S_3 -Schicht auf AZO . . .	175
11.49. a) In/S-Verhältnis und b) Abstand zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum von In_2S_3 -Schichten als Funktion der Substrattemperatur bei der In_2S_3 -Abscheidung.	176
11.50. XP-Übersichtsspektrum einer In_2S_3 -Schicht vor und nachdem sie der Luftatmosphäre ausgesetzt wurde.	176
11.51. a) XP-Übersichtsspektren sowie b) Detailspektrum der $\text{In}3d_{5/2}$ -Emissionslinie einer bei RT auf In_2S_3 abgeschiedenen SnS-Schicht vor und nach einem nachträglichen Heizschritt bei 175 °C sowie einer bei 150 °C hergestellten SnS-Schicht.	177
11.52. REM-Aufnahme der bei RT auf In_2S_3 abgeschiedenen SnS-Schicht nach einem nachträglichen Heizschritt bei 150 °C	178
11.53. XP-Detailspektren einer SnS-Schicht beim sukzessiven Ionenätzen.	178
11.54. REM-Aufnahme von SnS-Schichten auf In_2S_3 -Pufferschichten, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen hergestellt wurden.	179
11.55. Rauheitsprofil- und parameter der SnS-Schicht auf einer bei 100 °C hergestellten In_2S_3 -Pufferschicht.	179
11.56. Durchlichtmikroskopaufnahmen von SnS-Proben mit unterschiedlichen Pufferschichten.	180
11.57. Röntgendiffraktogramme einer 100 °C- In_2S_3 SnS-Probe.	181
11.58. Ramanspektrum einer SnS-Schicht auf einem $\text{AZO} \text{In}_2\text{S}_3(100\text{ °C})$ -Substrat	181
11.59. Texturkoeffizienten für verschiedene (hkl) einer SnS-Schicht auf einem In_2S_3 -Puffer, der bei 100 °C Substrattemperatur hergestellt wurde.	182
11.60. XP-Detailspektren bei sukzessiver Deposition von SnS auf $\text{In}_2\text{S}_3(100\text{ °C})$	183
11.61. a) XP-Detailspektren der $\text{Sn}3d_{5/2}$ -Emissionslinie aus Abbildung 11.60 mit mathematischer Anpassung der einzelnen Komponenten. b) Normierte Darstellung der $\text{In}3d_{5/2}$ - und $\text{S}2p$ -Emissionslinien aller Depositionsschritte aus Abbildung 11.60.	184
11.62. a) Intensitätsentwicklung der $\text{In}3d_{5/2}$ - und $\text{Sn}3d_{5/2}$ -Emissionslinien. b) Entwicklung der Bindungsenergien der verschiedenen Emissionslinien mit zunehmender SnS-Depositionszeit.	184
11.63. a) UP-Spektren des $\text{In}_2\text{S}_3(100\text{ °C})$ -Substrats und der SnS-Schicht. b) Bandanpassung an der Grenzfläche $\text{In}_2\text{S}_3(100\text{ °C})/\text{SnS}$	185
11.64. XP-Detailspektren bei der sukzessiven Abscheidung von In_2S_3 (RT) auf SnS.	186
11.65. a) UP-Spektren des SnS-Substrats und der $\text{In}_2\text{S}_3(\text{RT})$ -Schicht nach dem letzten Depositionsschritt beim Grenzflächenexperiment $\text{SnS} \text{In}_2\text{S}_3(\text{RT})$. b) Entwicklung der Bindungsenergien der verschiedenen Emissionslinien bei der sukzessiven Abscheidung von $\text{In}_2\text{S}_3(\text{RT})$ auf SnS.	186
11.66. Bandanpassung an der Grenzflächen $\text{SnS} \text{In}_2\text{S}_3(\text{RT})$	187
11.67. XP-Detailspektren bei der sukzessiven Abscheidung von $\text{In}_2\text{S}_3(100\text{ °C})$ auf SnS.	188
11.68. a) UP-Spektren des SnS-Substrats und der 100 °C- In_2S_3 -Schicht nach dem letzten Depositionsschritt sowie b) die Entwicklung der Bindungsenergien der verschiedenen Emissionslinien bei der sukzessiven Abscheidung von $\text{In}_2\text{S}_3(100\text{ °C})$ auf SnS.	188
11.69. Bandanpassung an der Grenzfläche $\text{SnS} \text{In}_2\text{S}_3(100\text{ °C})$	189
11.70. Stromdichte-Spannungs-Kennlinien und EQE der SnS-Solarzellen mit In_2S_3 Pufferschicht.	189
11.71. Temperaturabhängigkeit der Kennwerte η , FF , U_{oc} , j_{sc} von $\text{AZO} \text{In}_2\text{S}_3 \text{SnS} \text{Au}$ -Solarzellen, deren In_2S_3 -Pufferschicht bei RT bzw. 100 °C hergestellt wurde.	191

11.72.	Vergleich der Stromdichte-Spannungs-Kennlinien und EQE von Superstratsolarzellen der Bauelementstruktur AZO Puffer SnS Au mit unterschiedlichen Pufferschichten.	193
A1.	Temperaturkalibrierung	I
C2.	Mathematische Anpassung der Sn3d _{5/2} -Emissionslinie beim Grenzflächenexperiment SnS ITO.	II
C3.	Mathematische Anpassung der Sn3d _{5/2} - und Au4f-Emissionslinien beim Grenzflächenexperiment Au SnS.	II
C4.	Mathematische Anpassung der S2p-Emissionslinien beim Grenzflächenexperiment SnS Cu ₂ S.	III
C5.	Mathematische Anpassung der Sn3d _{5/2} - und S2p-Emissionslinie beim Grenzflächenexperiment SnS CdS(Sputt).	III
C6.	Mathematische Anpassung der Sn3d _{5/2} - und S2p-Emissionslinien beim Grenzflächenexperiment SnS CdS(Sputt).	III
C7.	Mathematische Anpassung der Sn3d _{5/2} -Emissionslinien beim Grenzflächenexperiment CdO _x S _y SnS.	IV
C8.	Mathematische Anpassung der Sn3d _{5/2} - und S2p-Emissionslinie beim Grenzflächenexperiment SnS ₂ SnS.	IV
D9.	Externe Quanteneffizienz der SnS-Solarzellen mit unterschiedlich dicken CdS Pufferschichten.	V

Tabellenverzeichnis

3.1. Höchste Zell- und Modulwirkungsgrade für verschiedene Solarzellentypen unter AM1,5 Spektrum bei 25 °C (aus [39]).	21
4.1. Berechnete ΔH_f^{th} und experimentelle ΔH_f^{exp} Bildungsenthalpien für die verschiedenen SnS-Phasen, SnS ₂ und Sn ₂ S ₃ aus [44].	23
4.2. Materialeigenschaften von SnS.	24
4.3. Übersicht über die Bauelementstrukturen bisher hergestellter SnS-Solarzellen sowie ihrer Kennwerte unter 1000W/m ² in chronologischer Reihenfolge.	27
7.1. Übersicht der verwendeten TCO-Substrate mit Angabe der Spezifikationen des jeweiligen Herstellers	45
7.2. Parameter für die Herstellung der ITO-Frontkontakte am DAISY-MAT und -SOL mittels RF-Magnetronspattern.	47
7.3. Parameter für die Herstellung der CdS und CdO _x S _y -Pufferschichten mittels RF-Magnetronspattern	49
7.4. Übersicht der Messeinstellungen für die Detail- und Übersichtsspektren, die am DAISY-MAT und -SOL aufgenommen wurden.	50
8.1. Übersicht über die Herstellerangaben der verwendeten SnS-Ausgangsmaterialien sowie eines SnS ₂ -Pulvers	59
8.2. Aus Profilometermessungen bestimmte Rauheitsparameter sowie Schichtdicken d der bei unterschiedlichen Substrattemperaturen hergestellten SnS-Schichten auf AZO-Substraten.	62
8.3. Mittlere Kennwerte der AZO CdS SnS Au-Solarzellen, deren SnS-Schicht mit unterschiedlicher Substrattemperatur hergestellt wurde.	69
8.4. Probenübersicht der im Vakuum geheizten AZO CdS SnS-Proben.	73
8.5. Mittlere Kennwerte AZO CdS SnS Au-Solarzellen, deren SnS-Schicht einer in-situ Temperaturbehandlung unterzogen wurden.. . . .	76
8.6. Mittlere Kennwerte von AZO CdS SnS Au-Solarzellen, deren SnS-Schicht einer ex-situ Temperaturbehandlung unterzogen wurde.	81
9.1. Rauheitsparameter der verschiedenen TCO-Substrate.	85
9.2. Rauheitsparameter der SnS-Schichten auf den verschiedenen TCO-Substraten.	89
9.3. Kennwerte der SnS-Solarzellen mit verschiedenen TCO-Frontkontakten sowie CdS-Pufferschicht	94
10.1. Maximale Kennwerte für 4 mm ² große SnS-Solarzellen mit Au-Rückkontakt in Substrat-(A) und Superstratkonfiguration (B) vor und nach einem Heizschritt auf einer Heizplatte	114
10.2. Mittlere Kennwerte der SnS-Solarzellen mit Mo Rückkontakt vor und nach einer Temperaturbehandlung für 5 min auf einer 200 °C heißen Heizplatte	126

10.3. Übersicht über die Barrierenhöhen $\Phi_{B,n}$, Grenzflächenphasen und weiteren Besonderheiten, die bei den Grenzflächenexperimenten zwischen SnS und den verschiedenen Rückkontaktmaterialien ermittelt bzw. beobachtet wurden.	133
11.1. Mittlere Kennwerte der am DAISY-MAT hergestellten SnS-Solarzellen ohne CdS-Puffer (A), mit CdS-Puffer (B) und mit CdS-Puffer und Aktivierungsschritt (C).	149
11.2. Mittlere Kennwerte der am DAISY-SOL hergestellten SnS-Superstratsolarzellen (AZO CdS SnS Au) mit unterschiedlich dicker CdS-Pufferschicht	150
11.3. Mittlere Kennwerte von SnS-Solarzellen mit CdO_xS_y -Puffer.	163
11.4. Ergebnisse der XPS- und UPS-Untersuchungen an In_2S_3 -Schichten, die mit unterschiedlicher Substrattemperatur T_{Substrat} hergestellt wurden	173
11.5. Kennwerte der besten 1 mm^2 großen SnS-Solarzellen mit verschiedenen Pufferschichten .	190
11.6. Mittlere Kennwerte der SnS-Solarzellen mit In_2S_3 -Puffer	190
11.7. Übersicht zu den Grenzflächenexperimenten zwischen SnS und den Pufferschichten CdS, CdO_xS_y , SnS_2 und In_2S_3	194
12.1. Übersicht über die morphologischen und strukturellen Eigenschaften von SnS-Schichten auf verschiedenen Substraten.	200
B1. Verwendete Atomare Empfindlichkeitsfaktoren	I

Abkürzungsverzeichnis

ALD	Atomic Layer Deposition
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl.: <i>atomic force microscopy</i>)
AM	Luftmasse (engl.: <i>air mass</i>)
AZO	Aluminiumdotiertes Zinkoxid
BSE	Rückstreuungselektronen (engl.: <i>back scatterd electrons</i>)
CBD	Chemische Badabscheidung (engl.: <i>chemical bath deposition</i>)
CSS	close space sublimation
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (engl.: <i>chemical vapor deposition</i>)
DAISY-MAT	Darmstädter Integriertes System für Materialforschung
DAISY-SOL	Darmstädter Integriertes System für Solarzellenforschung
ECD	Elektrochemische Deposition
EQE	Externe Quanteneffizienz
FTO	Fluor-dotiertes Zinnoxid (engl.: <i>fluor tin oxide</i>)
HZB	Helmholtz-Zentrum Berlin
ITO	Indium-Zinn-Oxid (engl.: <i>indium tin oxide</i>)
MOCVD	metall-organische chemische Gasphasenabscheidung (engl.: <i>metal-organic chemical vapor deposition</i>)
PES	Photoelektronenspektroskopie
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung (engl.: <i>physical vapor deposition</i>)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RLZ	Raumladungszone
RT	Raumtemperatur
SE	Sekundärelektronen
TCO	Transparent leitfähiges Oxid (engl.: <i>transparent conducting oxide</i>)
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (engl.: <i>ultra-violett photoelectron spectroscopy</i>)
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl.: <i>X-ray diffraction</i>)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)



Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Veröffentlichungen

Efficiency limitations of thermally evaporated thin film SnS solar cells

A. Schneikart, H.-J. Schimper, A. Klein, W. Jaegermann

Journal of Physics D: Applied Physics 46 (2013) 305109 (7pp)

doi:10.1088/0022-3727/46/30/305109

Konferenzbeiträge

Spring Meeting of the Materials Research Society, San Francisco, 2013

„Investigation of Buffer Layers for the Front Contact of SnS Thin Film Solar Cells“

A. Schneikart, M. Mock, A. Benes, K. Lakus-Wollny, H.-J. Schimper, A. Klein, W. Jaegermann

NOMINIERT FÜR DEN BEST POSTER AWARD

„The Challenge of Finding New Absorber Materials for Thin Film Solar Cells“

A. Schneikart, S. Siol, A. Fuchs, T. Unold, H.-W. Schock, H. Straeter, R. Brueggemann, G.H. Bauer, S. ten Haaf, G. Jakob, C. Felser, M. Haag, J. Windeln, C. Schulz, B. Szyszka, S. Ulrich, A. Klein, W. Jaegermann

27th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Frankfurt, 2012

„Preparation and characterization of evaporated SnS thin film solar cells“

A. Schneikart, H.-J. Schimper, A. Klein, W. Jaegermann

„PVD of Copper Sulfide (Cu₂S) as an Alternative Absorber Material in Thin Film Solar Cells“

S. Siol, A. Schneikart, A. Klein, W. Jaegermann, H. Sträter, G.H. Bauer

Spring Meeting of the European Materials Research Society, Straßburg, 2012

„Fabrication and characterization of vacuum evaporated SnS_x solar cells“

A. Schneikart, H.-J. Schimper, A. Klein, W. Jaegermann

MIT DEM BEST POSTER AWARD AUGSEZEICHNET

26th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, 2011

„The BMBF PINET project: p-i-n solar cells with alternative absorber materials“

A. Schneikart, S. Siol, A. Klein, W. Jaegermann

First International Conference on Materials for Energy, Karlsruhe, 2010

„CdTe thin film solar cells: optimization of material, morphology and device preparation“

J. Schaffner, A. Barati, V. Krishnakumar, G. Fu, H.-J. Schimper, G. Haindl, A. Swirschuk, E. Gunnesch, A. Schneikart, A. Tüschen, A. Klein, W. Jaegermann



Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.



Danksagung

Die Danksagung ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.